

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patenteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

<i>Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloid-technologie der Eötvös Loránd Univers. Budapest</i>		<i>Aus den Chemischen Laboratorien der Universität Allahabad, Allahabad / Indien</i>	
Buzágh, A. und Eva Buzágh, Über die Peptisation von Mischgelen I (mit 13 Abb.)	2	Gupta, Sita Ram und Satyeshwar Ghosh, Über die Fällung von braunem und gelbem hydratisiertem Eisenoxyd [Teil V: Die Löslichkeit verschiedener Proben hydratisierten Eisenoxydes in Salzsäure]	26
<i>Aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.G., Berlin</i>		<i>Aus dem Anorganisch - Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig</i>	
Schaaffs, Werner, Rhythmische Kristallisation einiger anorganischer Salze (mit 3 Abb.)	12	Spandau, Hans und Ursula-Else Zapp, Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumssysteme von Membranfiltern [Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von K.H. Maier und H. Beutelspacher] (mit 4 Abb.)	29
<i>Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Vorstand: Prof. Dr. Solé)</i>		Berichtigung, K.H. Maier und H. Beutelspacher (Kolloid-Z. 135, 10, 1954)	31
Solé, Alphons, Die rhythmischen Kristallisationen im Influenzstadiogramm (mit 8 Abb.)	15	<i>Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig - Völkenrode (Dir.: Prof. Dr. W. Flaig)</i>	
Ackermann, Adolf (München), Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes IV. (mit 14 Abb.)	20	Beutelspacher, H., Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Filtrationsmechanismus der Membranfilter (mit 4 Abb.)	32
<i>Aus den Chemischen Laboratorien der Universität Allahabad, Allahabad / Indien</i>			
Gupta, Sita Ram und Satyeshwar Ghosh, Herstellung eines reinen hydratisierten Eisenoxysols	24		

Fortsetzung 2. Umschlagseite

László, Z. (Budapest / Ungarn), Zur Elektro- osmose im Wechselfeld V. (mit 3 Abb.)	34
<i>Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow- Universität, Lucknow / Indien</i>	
Bose, A. N. und J. Misra, Die elektrische Leitfähigkeit der Systeme: 1. Wasser-Na- trium-caprylat-Alkohole. 2. Wasser-Na- trium-crotonat-Alkohole	37
<i>From Baroid Sales Division National Lead Com- pany, Houston, Texas</i>	
Jordan, J. W. and F. J. Williams, Organo- philic Bentonites. III [Inherent Properties] (with 6 figures)	40

Tagungsberichte	
Schupp, Karl (Badenweiler), Bericht über die 6. Hauptversammlung des Vereins der Textil- chemiker und Coloristen (VTCC) in Baden- Baden vom 6. — 8. Mai 1954	48
Ulmann, M. (Berlin-Dahlem), Bericht über die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 26. — 28. April 1954 in Detmold	50
Sippel, A. (Freiburg / Br.), Chemistry and Physics of Synthetic Fibres. (Chemie und Physik der Synthetischen Fasern)	51
Bücherbesprechungen	52
Referate	56

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14**, Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25 a**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft oder Doppelheft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen pro Heft, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 137

Juni 1954

Heft 1

Zu unserem großen Bedauern müssen wir unserem Leserkreis mitteilen, daß ab 1. Juni dieses Jahres Herr Prof. Dr. Lothar Hock (Gießen) aus der Redaktion der Kolloid-Zeitschrift ausscheidet. Herr Hock wünscht, sich in Zukunft voll und ganz der Wiederaufnahme seiner Forschungen und dem Wiederaufbau eines Kolloid-Laboratoriums als Ersatz für sein kurz vor Kriegsende durch Bomben vernichtetes Kolloid-Chemisches Institut in Gießen widmen zu können.

Anläßlich seines Ausscheidens möchten Verlag und Herausgeber Herrn Hock an dieser Stelle für seine tatkräftige Mitwirkung in den vergangenen Jahren herzlich Dank sagen. In kollegialer Zusammenarbeit hat er bei der Überwindung der Schwierigkeiten mitgewirkt, die einem raschen Wiedererscheinen der Zeitschrift nach Kriegsende entgegenstanden. Später widmete er sich der Weiterführung des Referateteiles, den er mit viel Liebe und großem organisatorischem Geschick ausbaute. Es sei deshalb der Wunsch ausgesprochen, daß die enge Verbundenheit zwischen ihm und der Kolloid-Zeitschrift weiterhin bestehen bleiben möge.

Herr Prof. Dr. Joachim Stauff (Frankfurt am Main) hat sich freundlicherweise bereit erklärt, die Herausgabe des Referateteiles und der Berichte zu übernehmen.

Dr. D. Steinkopff
Darmstadt

Prof. Dr. F. Horst Müller
Marburg/Lahn

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest

Über die Peptisation von Mischgelen I.

Von A. Buzágh und Eva Buzágh

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 15. März 1954)

1. Einleitung

Unsere Kenntnisse über die Charakterzüge und Gesetzmäßigkeiten der Peptisation von Mischgelen sind zur Zeit noch sehr lückenhaft, obwohl auf diesem Gebiete sowohl von wissenschaftlicher, wie von technischer Seite sehr mannigfaltige und ziemlich bedeutsame Probleme auftauchen. So ist eine der primären Fragen, in wie großem Maße und in welchem Sinne sich die einzelnen Komponenten eines Mischgels in ihrer Peptisierbarkeit gegenseitig beeinflussen. Nicht weniger wichtig ist auch die Frage, in welchem Maße die Peptisierbarkeit eines Mischgels von seiner Darstellungsweise abhängig ist. Es läßt sich ja u. a. im voraus nicht entscheiden, ob sich z. B. das aus einer gemeinsamen Lösung von FeCl_3 und AlCl_3 unmittelbar dargestellte $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel bezüglich der Peptisierbarkeit derart verhält wie das Gel, das durch einfaches Zusammenmischen der zwei Hydroxyde dargestellt wird.

Wenn man bedenkt, was für ein verwickelter Vorgang bereits die Peptisation der einheitlichen Gele ist, so ist schon von vornherein damit zu rechnen, daß bei den Mischgelen die Verhältnisse bedeutend verwickelter sind, und daß sich Gesetzmäßigkeiten allgemeinen Charakters nicht einfach feststellen lassen. Trotz dieser vorausgesehenen Schwierigkeiten ist eine systematische Untersuchung der Peptisation der Mischgele keineswegs ein aussichtsloses Unternehmen. Auch wenn man vielleicht vorläufig auf die Feststellung von allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten verzichten muß, so ist es doch von gewisser Bedeutung, wenn es sich bei verschiedenen, unter eindeutig definierten Verhältnissen dargestellten Mischgelen wenigstens qualitativ erkennen läßt, mit welchen Faktoren im weiteren zu rechnen ist.

Man findet gewisse Anhaltspunkte bezüglich der aufgeworfenen Fragen in der vor kurzem erschienenen Arbeit von E. H. Daruwalla und G. M. Nabar (1). Die genannten Verfasser — in Anlehnung an die früheren Arbeiten von Chatterji, Dhar und Sen (2) — haben die Stabilität

der in Anwesenheit von Glycerin und Zucker mit Alkali dargestellten Metallhydroxydsole untersucht und haben festgestellt, daß die Kolloidlösung der Metallhydroxyde, die aus einer Mischung von Eisen- und Chromsalz gebildet wird, sich anders verhält als eine solche aus den einzelnen Hydroxyden. Während das aus einer Ferrisalzlösung durch Zusatz von Alkali entstehende Ferrihydroxyd in Anwesenheit von Glycerin ausflockt, kann es in ziemlich hoher Konzentration in Kolloidlösung gehalten werden, sobald es in Mischung mit Chromhydroxyd vorliegt. Es ist auch die Elektrolytmenge, die zur Fällung der Kolloidlösung einer Mischung von Ferri- und Chromhydroxyd erforderlich ist, viel größer als die, die für die Kolloidlösung der einzelnen Hydroxyde genügend ist.

2. Experimenteller Teil

a) Methodik

Wir haben uns vorgenommen, etwa in Fortsetzung der bereits früher ausgeführten Peptisationsuntersuchungen (3) die Peptisation von Mischgelen, die unter eindeutig definierten Bedingungen dargestellt werden, systematisch zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Peptisierbarkeit von Mischgelen der zwei verwandten Metallhydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Als Peptisatoren wurden Salzsäure-, Ferrichlorid- und Aluminiumchloridlösungen angewandt. Es ist ja bekannt, daß sich die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gele mit jedem der erwähnten Peptisatoren peptisieren lassen. Bei den in der vorliegenden Arbeit angeführten Untersuchungen wurde die Zusammensetzung des Mischgels und die Konzentration des Peptisators variiert. Die relative Gelmengen war bei jeder Versuchsreihe sehr nahe dieselbe.

Die Gele wurden aus FeCl_3 - und AlCl_3 -Lösungen von 0,3 mol/l Konzentration bzw. aus ihren Mischungen von gleicher Gesamtkonzentration durch Fällung mit geringem Überschuß von 15% iger NH_4OH -Lösung bei 80° C unter starkem Rühren dargestellt. Die Niederschläge wurden auf Nutschfilter mit heißem Wasser chloridfrei ausgewaschen, dann im Wasser suspendiert. Die Suspensionen wurden mit einem Homogenisator (Emulgator) homogenisiert und dann mit entsprechenden Wassermengen verdünnt.

Auf diese Weise haben wir folgende sechs verschiedene Gelsuspensionen dargestellt. Die Zusammensetzung der Gelsuspensionen ist in der nachstehenden Tabelle I mit dem Gehalt der Sesquioxide charakterisiert.

Tabelle I

Gel Nr.	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ - Gehalt	Fe ₂ O ₃ -Gehalt	% im Gel	Al ₂ O ₃ -Gehalt	% im Gel
	mg/100 ml Suspension <i>m</i>	mg/100 ml Suspension <i>m_{Fe}</i>		mg/100 ml Suspension <i>m_{Al}</i>	
1	940	940	100	0	0
2	920	760	82,6	160	17,4
3	840	550	65,5	290	34,5
4	840	390	44,0	450	56,0
5	800	190	23,7	610	76,3
6	730	0	0	730	100

Diese Gelsuspensionen wurden bei den Versuchen mit der Peptisatorlösung auf das doppelte Volumen verdünnt.

Wir haben außerdem Suspensionen mit gleicher Zusammensetzung, wie angegeben, auch durch einfaches Zusammenmischen von reinen Fe(OH)₃- und Al(OH)₃-Suspensionen dargestellt.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Versuchsergebnisse wurde mit monatelang gealterten Gelsuspensionen erhalten.

Um den Endzustand der Peptisation sicher feststellen und damit miteinander vergleichbare Peptisationswerte erhalten zu können, haben wir bei unseren Messungen kinetische Methodik angewandt; es wurde also die Peptisationsgeschwindigkeit gemessen.

Es wurden aus den stark aufgeschüttelten Gelsuspensionen je 100 ml abpipettiert, mit 100 ml Peptisatorlösung bestimmter Konzentration versetzt und es wurde in einem Thermostat bei 25° C unter ständigem und gleichmäßigem Rühren der zeitliche Verlauf der Peptisation verfolgt. Es wurden die in bestimmten Zeitintervallen genommenen Proben mit 2250 Umdrehungszahl 15 Minuten lang zentrifugiert und es wurde in den von dem Bodenkörper abgegossenen Solen der Fe- und Al-Gehalt bestimmt*). Aus den Geschwindigkeitskurven lassen sich die Werte der peptisierten Menge mit genügender Zuverlässigkeit bestimmen. Dabei kann man bereits aus dem Verlauf der Geschwindigkeitskurven auf manche Eigentümlichkeiten gewisse Schlußfolgerungen ziehen.

Die Meßergebnisse wurden in Sesquioxiden in mg pro 100 ml Suspension bzw. Sol angegeben. Bei der Peptisation mit FeCl₃ und AlCl₃ wird die dem Peptisator entsprechende Fe- bzw. Al-Menge stets als Korrektur berücksichtigt, also von dem im Sol gefundenen Fe- bzw. Al-Gehalt abgezogen. Die angewandten Bezeich-

nungen in den Tabellen und Abbildungen haben folgende Bedeutung:

c ist die gesamte peptisierte Fe₂O₃ + Al₂O₃-Menge in mg pro 100 ml Sol.

c_{Fe} ist die peptisierte Fe₂O₃-Menge in mg pro 100 ml Sol.

c_{Al} ist die peptisierte Al₂O₃-Menge in mg pro 100 ml Sol.

l ist der gesamte Peptisationsgrad in Prozent, d. h. 100 *c*/m.

l_{Fe} ist der Peptisationsgrad für Fe₂O₃ in Prozent, d. h. 100 *c_{Fe}*/m_{Fe}.

l_{Al} ist der Peptisationsgrad für Al₂O₃ in Prozent, d. h. 100 *c_{Al}*/m_{Al}.

b) Die Peptisation mit Salzsäure

Es seien hier vor allem die Ergebnisse angeführt, die bei den mit Salzsäurelösungen von zwei verschiedenen Konzentrationen — 0,05 und 0,5 mol/l — ausgeführten Versuchen erhalten wurden. In Abb. 1 und 2 ist auf der Abszisse die Zeit in Minuten (*t*) und auf der Ordinate der gesamte Peptisationsgrad (*l*) aufgetragen. Die Kurven beziehen sich auf die sechs verschiedenen Gelzusammensetzungen (vgl. Tab. I).

Bereits der Verlauf dieser Geschwindigkeitskurven ist ziemlich vielsagend. Es ist zunächst auffallend, daß die *l*-*t*-Kurve des reinen Fe(OH)₃-Gels (Kurve 1) aus der Kurvenschar der Mischgele in beiden Fällen stark herausfällt. Bei der verdünnteren Salzsäure (Abb. 1) ist sie S-förmig und sie zeigt zugleich, daß die Peptisation des reinen Fe(OH)₃-Gels mit kleinerer Geschwindigkeit verläuft als die der Mischgele. Bei der konzentrierteren Salzsäurelösung (Abb. 2) ist zwar der Charakter der Geschwindigkeitskurve des reinen Fe(OH)₃-Gels der-

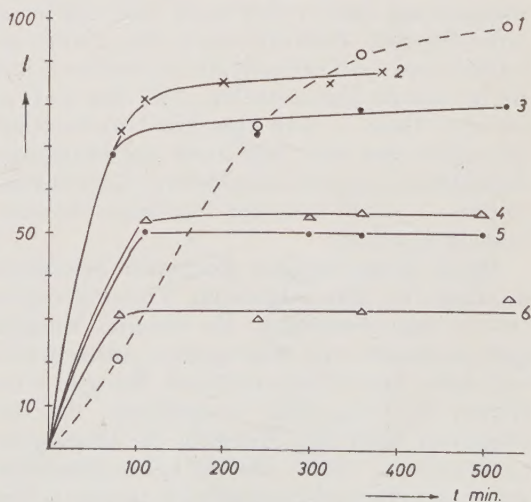


Abb. 1. Die zeitliche Zunahme der *l*-Werte bei der Peptisation der Gele von verschiedener Zusammensetzung mit Salzsäure von 0,05 mol/l Konzentration (Kurvencurven s. Tab. I)

*) Wir haben den Fe-Gehalt jodometrisch und den Al-Gehalt gravimetrisch in Form von Al₂O₃ bestimmt.

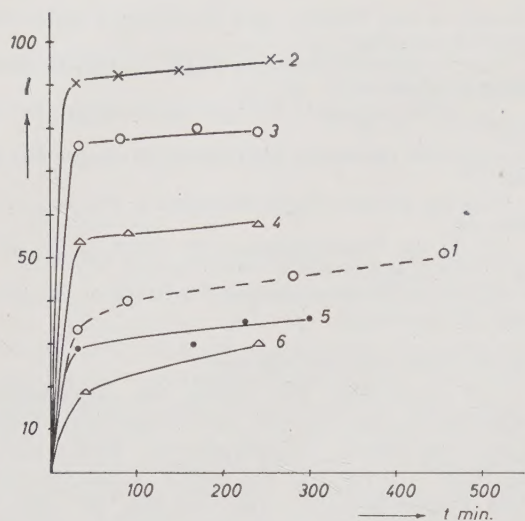


Abb. 2. Die zeitliche Zunahme der l -Werte bei der Peptisation der Gele von verschiedener Zusammensetzung mit Salzsäure von 0,5 mol/l Konzentration (Kurvencurvennummern s. Tab. I)

selbe wie der der Mischgele, die Kurve fällt trotzdem heraus, indem sie zwischen den Kurven der Mischgele Nr. 4 und 5 verläuft. In dem Verhalten der reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gele sind derartige Abweichungen nicht festzustellen (Kurve 6).

Wenn man von dem Verhalten des reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels absieht, so ist zu ersehen, daß die Peptisationsgeschwindigkeit eines Mischgels um so größer ist, je größer sein $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gehalt ist; das reine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel zeigt die kleinste Peptisationsgeschwindigkeit.

Es sprechen bereits diese ersten Versuche weitgehend dafür, daß man hier mit einer gegenseitigen Beeinflussung der zwei verschiedenen Gelbestandteile zu rechnen hat. Es ist ferner festzustellen, daß das Verhalten der Gele — wie dies die Unterschiede zwischen den mit den zwei verschiedenen Salzsäurelösungen erhaltenen Ergebnissen zeigen — stark von der Peptisatorkonzentration abhängt.

Diese Beziehungen kommen besonders deutlich in den folgenden Versuchsergebnissen zum Ausdruck. Es wurden Messungen einerseits mit Mischgelen, andererseits mit nahe denselben relativen Mengen eines reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels ausgeführt, die den relativen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Mengen in Mischgelen entsprechen. Die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspensionen waren also bezüglich des Fe_2O_3 von derselben Konzentration wie die der oben charakterisierten Mischgele. Es wurden folgende $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelsuspensionen dargestellt:

Gel-Nr.	Fe_2O_3 -Gehalt der Suspension in mg/100 ml
2a	769
3a	526
4a	398
5a	185

Bei diesen Versuchen wurde die zeitliche Zunahme der l_{Fe} -Werte gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 3 dargestellt. Die untere Kurvenschar bezieht sich auf die reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gele und die obere auf die Mischgele. Man sieht, daß die Peptisationsgeschwindigkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ in jedem Falle wesentlich erhöht wird. Es sind auch die maximalen l_{Fe} -Werte in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ größer als bei den reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelen.

Ähnliche Untersuchungen haben wir auch mit reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gelen ausgeführt. Es wurde also in diesem Falle der Einfluß des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4a und 4b graphisch dargestellt. Es sind hier die Endwerte von c_{Al} und l_{Al} in Abhängigkeit von dem Al_2O_3 -Gehalt der Gelsuspensionen angegeben. Die

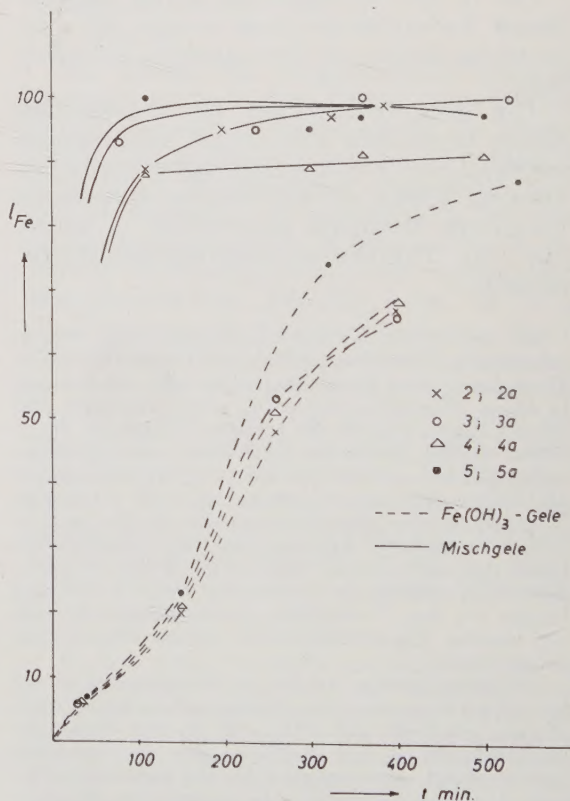


Abb. 3. Der Einfluß des $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels bei der Peptisation mit HCl von 0,5 mol/l Konzentration

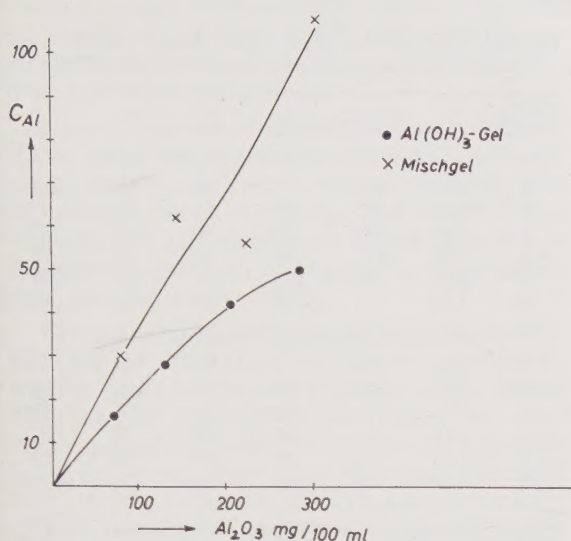


Abb. 4a.

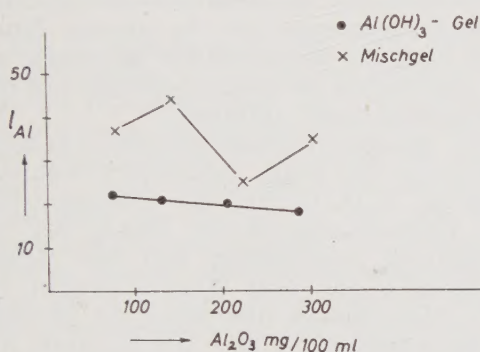


Abb. 4b.

Abb. 4. Der Einfluß des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels bei der Peptisation mit HCl von 0,05 mol/l Konzentration

oberen Kurven beziehen sich auf die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -haltigen und die unteren auf die reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gelsuspensionen.

Der Einfluß des Gelpartners auf die Peptisierbarkeit ist auch in diesem Falle deutlich zu erkennen. In Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist nämlich sowohl die Al_2O_3 -Konzentration des Sols, wie der Peptisationsgrad für Al_2O_3 größer als bei den reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspensionen. Die Peptisierbarkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels wird also durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhöht, die zwei Hydroxyde beeinflussen sich also gegenseitig in ihrer Peptisierbarkeit.

Im weiteren haben wir den Einfluß der Gelzusammensetzung und den der Peptisatorkonzentration auf die charakteristischen Endwerte der peptisierten Menge (Solkonzentration und Peptisationsgrad)

näher untersucht. Um zu sehen, mit welchen großen Unterschieden zwischen den Meßergebnissen zu rechnen ist, wurden die diesbezüglichen Meßergebnisse in der Tab. 2 zahlenmäßig zusammengestellt. Sie werden graphisch in den Abb. 5 und 6 veranschaulicht.

In den Abbildungen ist auf der Abszissenachse die Gelzusammensetzung aufgetragen (links 0 % Al_2O_3 und 100 % Fe_2O_3 , rechts 100 % Al_2O_3 und 0 % Fe_2O_3), und die Ordinate zeigt die entsprechenden Zahlenwerte der Solkonzentration (c , c_{Fe} und c_{Al})

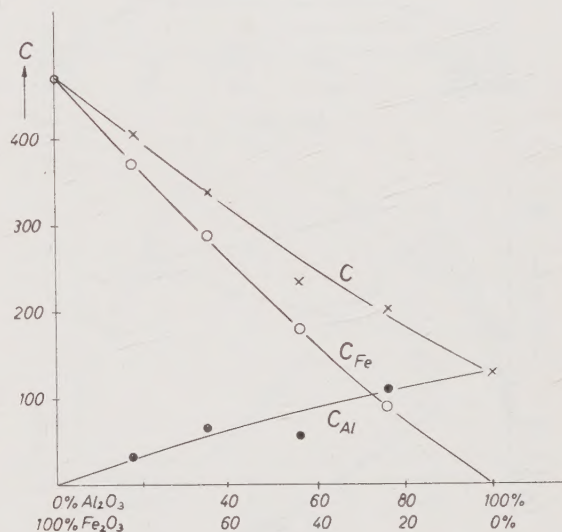


Abb. 5a.

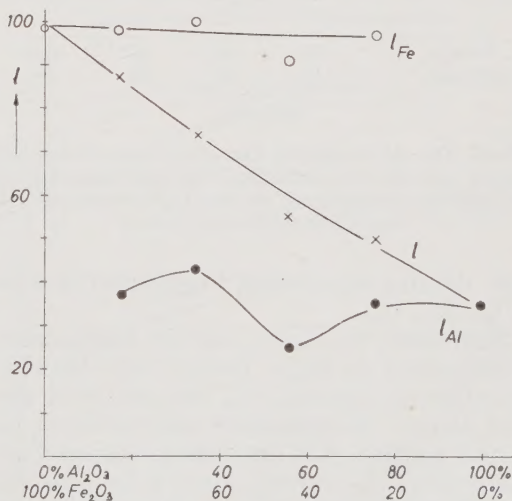


Abb. 5b.

Abb. 5. Die Abhängigkeit der maximalen Solkonzentration und die des maximalen Peptisationsgrades von der Gelzusammensetzung bei der Peptisation mit HCl 0,05 mol/l Konzentration

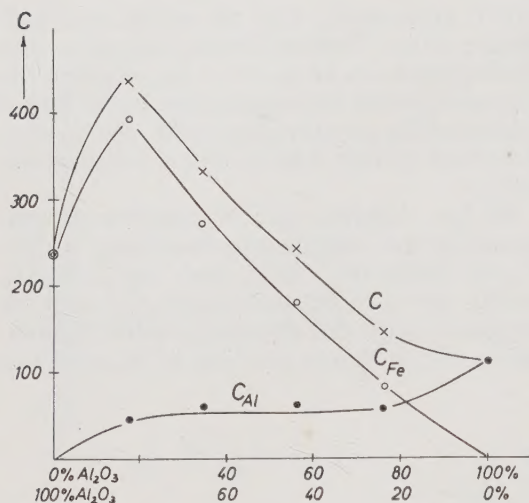


Abb. 6a.

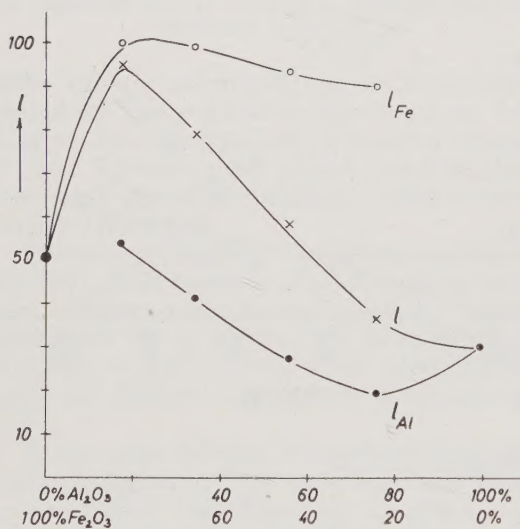


Abb. 6b.

Abb. 6. Die Abhängigkeit der maximalen Solkonzentration und die des maximalen Peptisationsgrades von der Gelzusammensetzung bei der Peptisation mit HCl von 0,5 mol/l Konzentration

bzw. die des maximalen Peptisationsgrades (l , l_{Fe} und l_{Al}).

Man sieht vor allem, daß ein auffallender Unterschied in dem Verlauf der Peptisationskurven besteht, die bei den zwei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen erhalten wurden. Bei der verdünnteren Salzsäure (Abb. 5) nimmt sowohl die gesamte Solkonzentration (c), wie die des Fe_2O_3 (c_{Fe}) mit der Zunahme des Al_2O_3 -Gehaltes bzw. mit der Abnahme des Fe_2O_3 -Gehaltes der Gelsuspension stetig ab, die Al_2O_3 -Konzentration (c_{Al}) zeigt dagegen eine —

Tabelle II

Die Abhängigkeit der peptisierten Menge von der Gelzusammensetzung bei der Peptisation mit HCl

Gel Nr.	c	c_{Fe}	c_{Al}	l	l_{Fe}	l_{Al}
a) Salzsäurekonzentration: 0,05 mol/l						
1	468	468	—	99	99	—
2	402	372	30	87	98	37
3	337	287	62	80	100	43
4	233	177	56	55	91	25
5	200	92	108	50	97	35
6	127	—	127	35	—	35
b) Salzsäurekonzentration: 0,5 mol/l						
1	238	238	—	51	51	—
2	436	393	46	95	100	54
3	331	271	60	79	99	41
4	243	181	62	58	93	27
5	144	85	59	36	90	19
6	111	—	111	30	—	30

zwar geringe, aber ausgesprochene — Zunahme. Die Verhältnisse sind also sehr ähnlich wie bei der Peptisation von reinen Hydroxydgelen bei variierender relativer Bodenkörpermenge (4). In diesem Sinne kann man das Verhalten der Mischgele bei der Peptisation als einen speziellen Fall der Bodenkörperregel auffassen.

Der gesamte Peptisationsgrad (4) zeigt gleichfalls eine steile Abnahme mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Gelsuspension. Der Peptisationsgrad für Fe_2O_3 (l_{Fe}) ist weitgehend unabhängig von der Gelzusammensetzung, sein Wert schwankt bis 80 % Al_2O_3 -Gehalt des Gels ganz unregelmäßig zwischen 90 und 100 %. Auch der Peptisationsgrad für Al_2O_3 (l_{Al}) zeigt eine unregelmäßige Schwankung zwischen etwa 25 und 40 % bis 100 % Al_2O_3 -Gehalt des Gels.

Auffallend ist jedenfalls der große Unterschied zwischen den l_{Fe} - und l_{Al} -Werten. Es folgt daraus, daß sich die Mischgele durch Peptisation mit verdünnter Salzsäure weitgehend fraktionieren lassen. Es kann aus dem Mischgel das $Fe(OH)_3$ unabhängig von der Gelzusammensetzung fast vollständig ausgelöst werden, während die Auslösung des vorhandenen $Al(OH)_3$ höchstens bis etwa 40 % möglich ist.

Bei der Peptisation mit Salzsäure von größerer Konzentration (Abb. 6) findet man wesentlich andere Verhältnisse. Sowohl die c - und c_{Fe} -Kurven, wie die l - und l_{Fe} -Kurven sind hier Maximumkurven. Der l_{Fe} -Wert zeigt eine sprunghafte Zunahme von etwa 50 % auf fast 100 %, wenn der $Al(OH)_3$ -Gehalt des Mischgels um etwa 10 % vergrößert wird, um dann bei weiterer Zunahme des $Al(OH)_3$ -Gehaltes nur in ge-

ringem Maße abzunehmen. Dieser Befund ist wieder ein Beweis dafür, daß die Peptisierbarkeit der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Komponente durch das $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhöht wird.

Die c_{Al} -Werte nehmen auch in diesem Falle mit zunehmendem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt stetig zu, die l_{Al} -Kurve durchläuft aber ein Minimum. Es scheint also, als ob die Peptisation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch kleine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Mengen gehindert, dagegen durch größere Mengen gefördert würde.

Eine Anreicherung des Mischgels bezüglich seines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehaltes ist gewissermaßen auch in diesem Falle möglich. Diese Möglichkeit besteht insbesondere bei den Al_2O_3 -reichen Gelen. Wie aus der Abb. 6b zu ersehen ist, läßt sich aus dem Gel mit 80 % Al_2O_3 -Gehalt das Fe_2O_3 bis etwa 90 %, das Al_2O_3 aber nur bis 20 % auspeptisieren.

c) Die Peptisation mit Ferrichlorid

Die Untersuchungen mit FeCl_3 als Peptisator wurden unter gleichen Bedingungen wie mit HCl ausgeführt. Die FeCl_3 -Konzentration in der Gelsuspension war 0,05 mol/l. Die Ergebnisse sind — wie dies die Abb. 7 zeigt — dem Wesen nach von demselben Charakter wie diejenigen, die mit Salzsäure von größerer Konzentration erhalten wurden. Sowohl die gesamte Solkonzentration wie die Fe_2O_3 -Konzentration ändert sich mit der Zunahme des Al_2O_3 -Gehaltes im Gel entsprechend einer Maximumkurve. Auch die entsprechenden Kurven des Peptisationsgrades durchlaufen ein Maximum. Die l_{Fe} -Kurve ist hier jedenfalls eine monoton verlaufende Kurve. Die maximale Peptisierbarkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels tritt hier bei einem Al_2O_3 -Gehalt von etwa 35 % auf.

Der Al_2O_3 -Gehalt des Sols zeigt auch hier eine stetige Zunahme mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt des Gels, der Peptisationsgrad (l_{Al}) nimmt dagegen stetig ab.

Lehrreich waren auch in diesem Falle die Untersuchungen, die — wie bei der Peptisation mit Salzsäure — mit solchen relativen Mengen von reinem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgeführt wurden, die den $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gehalten der Mischgele entsprechen. Wie die Abb. 8 zeigt, ist die Peptisationsgeschwindigkeit der Mischgele auch hier bedeutend größer als die der entsprechenden reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gele. Es besteht auch zwischen den Werten der maximalen Peptisationsgrade (l_{Fe}) ein wesentlicher Unterschied. Während sich bei den reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelen — von der rela-

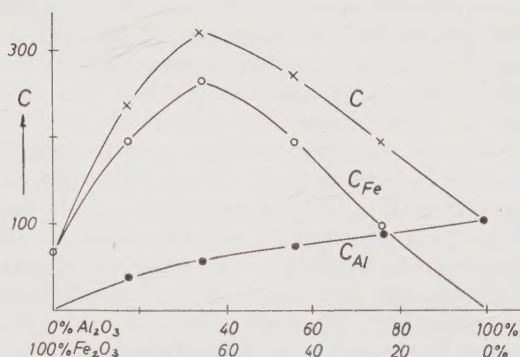


Abb. 7a.

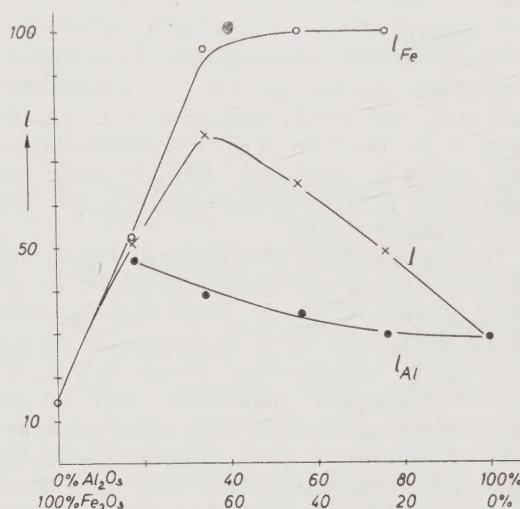


Abb. 7b.

Abb. 7. Die Abhängigkeit der maximalen Solkonzentration und die des maximalen Peptisationsgrades von der Gelzusammensetzung bei der Peptisation mit FeCl_3 -Lösung von 0,05 mol/l Konzentration

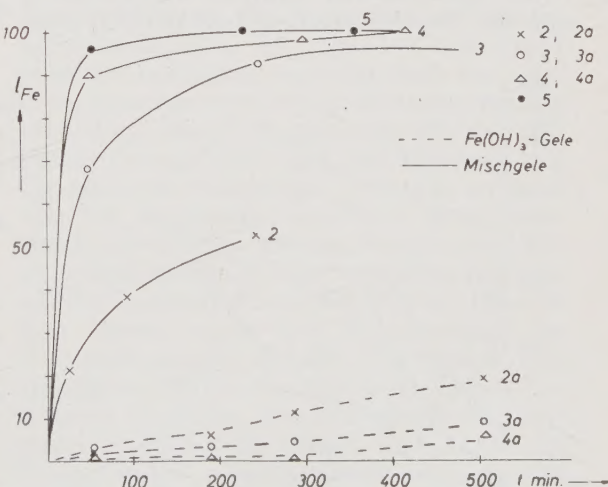


Abb. 8. Der Einfluß des $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels bei der Peptisation mit FeCl_3 -Lösung von 0,05 mol/l Konzentration

tiven Gelmenge abhängig — 5 bis 20 % des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gehaltes peptisieren lassen, ist der Peptisationsgrad bei den Mischgelen größer als 50 % und erreicht sogar auch 100 %. Bemerkenswert ist ferner, daß die maximale peptisierte Menge mit zunehmender relativer Fe_2O_3 -Menge bei den reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelen zunimmt, bei den Mischgelen dagegen eine Abnahme zeigt. Der starke Einfluß, u. a. eine erhöhende Wirkung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels, ist also auch bei dieser Versuchsreihe sehr offensichtlich.

d) Die Peptisation mit Aluminiumchlorid

Bei der Peptisation mit AlCl_3 findet man gewissermaßen abweichende Verhältnisse gegenüber denen, die bei der Peptisation mit HCl und FeCl_3 gefunden wurden. Es zeigt z. B. die Abb. 9 die Peptisationskurven, die sich auf eine AlCl_3 -Lösung von 0,08 mol/l Konzentration ausgeführte Versuchsreihe beziehen.

Die gegenseitige Beeinflussung der Gelbestandteile in der Peptisierbarkeit ist jedenfalls auch in diesem Falle festzustellen; sie ist sogar hier noch ausgeprägter als bei den bisher angeführten Untersuchungen. Der Unterschied gegenüber den vorangehenden Ergebnissen zeigt sich insbesondere in dem Verlauf der Kurven für Al_2O_3 . Die c_{Al} -Kurve durchläuft hier ein Maximum, und der maximale c_{Al} -Wert ist bedeutend größer als der bei der Peptisation mit HCl und FeCl_3 erreichbare größte Wert bei 100 % Al_2O_3 . Die l_{Al} -Kurve ist eine Minimum-Maximumkurve; dies weist auf einen verwickelten Einfluß des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gels

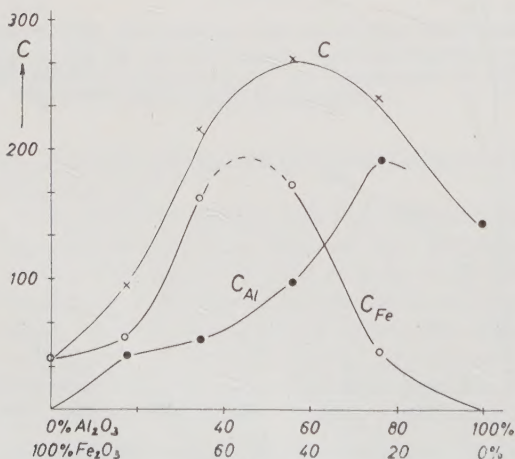


Abb. 9a.

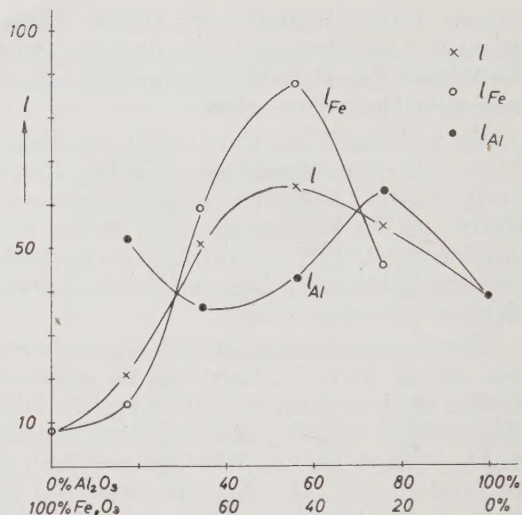


Abb. 9b.

Abb. 9. Die Abhängigkeit der maximalen Solkonzentration und die des maximalen Peptisationsgrades von der Gelzusammensetzung bei der Peptisation mit AlCl_3 -Lösung von 0,08 mol/l Konzentration

hin. Die Unterschiede zwischen der Peptisierbarkeit der zwei Gelbestandteile sind hier bedeutend geringer; das Mischgel läßt sich also durch Peptisation mit AlCl_3 nicht fraktionieren.

Mit reinen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelsuspensionen, um ihr Verhalten mit dem der Mischgelsuspensionen von gleichem Fe_2O_3 -Gehalt zu vergleichen, haben wir Untersuchungen auch bei der Peptisation mit AlCl_3 ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Abb. 10.

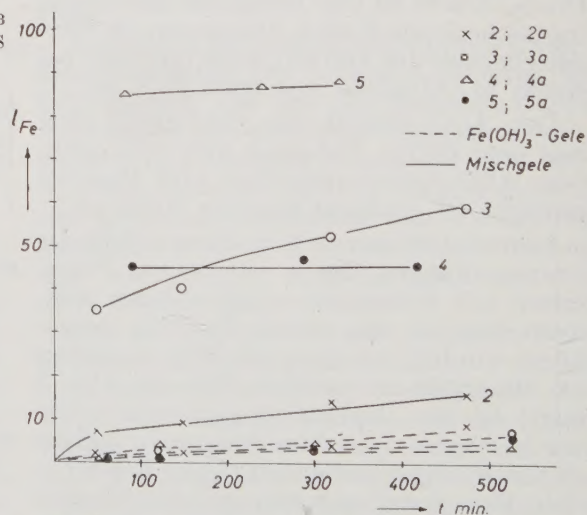


Abb. 10. Der Einfluß des $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf die Peptisierbarkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gels bei der Peptisation mit AlCl_3 -Lösung von 0,08 mol/l Konzentration

Man sieht, daß die zeitliche Zunahme der I_{Fe} -Werte bei den Mischgelsuspensionen (obere Kurvenschar) auch in diesem Falle bedeutend größer ist als bei den reinen $Fe(OH)_3$ -Gelsuspensionen (untere Kurvenschar), und dies spricht wieder dafür, daß die Peptisation des $Fe(OH)_3$ -Gels durch die Anwesenheit von $Al(OH)_3$ erhöht wird.

e) Der Einfluß der Darstellungsweise des Mischgels auf seine Peptisierbarkeit

Wie bereits erwähnt, haben wir die im vorhergehenden angeführten Versuche mit Gelen ausgeführt, die durch Fällung aus gemeinsamen Lösungen von $FeCl_3$ und $AlCl_3$ dargestellt wurden. Um zu sehen, was für ein Unterschied zwischen dem Verhalten von verschiedenartig dargestellten Mischgelen besteht, haben wir im folgenden einige Versuche mit solchen Suspensionen ausgeführt, die durch Vermischen von reinen, separat ausgefällten Hydroxyden dargestellt wurden. Die Zusammensetzung dieser Suspensionen entsprach der des Mischgels Nr. 4, das Verhältnis der Hydroxyde war also in beiden Fällen: $Fe_2O_3:Al_2O_3 = 1:1,17$. Die Peptisation erfolgte mit HCl , $FeCl_3$ - und $AlCl_3$ -Lösungen von 0,05 mol/l Konzentration. Es wurde auch in diesen Fällen die Geschwindigkeit der Zunahme der Fe_2O_3 -Konzentration des entstehenden Sols gemessen. Vergleicht man die diesbezüglichen, in der Abb. 11 dargestellten Ergebnisse einerseits mit denen, die mit reinen $Fe(OH)_3$ -Suspensionen erhalten wurden, andererseits mit denen, die sich auf die Mischgele beziehen (vgl. Abb. 3, 8 und 10, Kurve 4 und 4a), so sieht man, daß sich das $Fe(OH)_3$ in Mischgelsuspensionen, die durch Zusammenmischen von reinen Hy-

droxyden dargestellt werden, sehr nahe so verhält wie in seinen reinen Suspensionen; das einfach zugemischte $Al(OH)_3$ beeinflusst also nicht wesentlich die Peptisierbarkeit des $Fe(OH)_3$.

Diese Versuchsreihe beweist sehr überzeugend, daß in den Mischgelen, die durch Ausfällung aus einer gemeinsamen Lösung der entsprechenden Verbindungen dargestellt werden, die Gelbestandteile nicht unabhängig voneinander sind, sondern zwischen ihnen eine innigere Wechselwirkung besteht. Dies stimmt dem Wesen nach mit der Auffassung von Daruvalla überein. Worauf diese Wechselwirkung dem Wesen nach beruht, läßt sich jedenfalls aus den bisherigen Versuchsergebnissen nicht entscheiden.

3. Diskussion

Es wurde in der vorliegenden Arbeit die Frage experimentell geprüft, in welchem Sinne und in welchem Maße sich die Bestandteile eines Mischgels in ihrer Peptisierbarkeit gegenseitig beeinflussen und, wenn eine solche Beeinflussung in der Tat auftritt, in welchem Maße sie von der Art der Darstellung des Mischgels abhängt.

Die aufgeworfenen Fragen lassen sich von der Bodenkörperregel ausgehend gewissermaßen diskutieren. Wir wollen hier auf manche Beziehung kurz hinweisen. Die Bodenkörperregel besagt, daß bei konstanter Peptisatorkonzentration die Solkonzentration mit zunehmender Bodenkörpermenge entweder stetig zunimmt oder sich entsprechend einer Maximumkurve ändert. Nun werden mit der Variation der Zusammensetzung eines Mischgels bei konstanter relativer Gelmenge zugleich auch die relativen Mengen der einzelnen Gelkomponenten verändert. Ist die Peptisierbarkeit der einzelnen Bestandteile auch im Mischgel von der relativen Gelmenge abhängig, so muß sich bei konstanter relativer Menge des Mischgels mit der Veränderung seiner Zusammensetzung die Konzentration der einzelnen Bestandteile im Sol ändern. Dies ist dem Wesen nach eine Erweiterung der Bodenkörperregel auf die Peptisation von Mischgelen. In der Tat haben wir feststellen können, daß die Konzentration der einzelnen Bestandteile (Fe_2O_3 und Al_2O_3) im Sol mit ihrem zunehmenden Gehalt im Gel entweder stetig zunimmt oder sich entsprechend einer Maximumkurve ändert. In diesem Sinne ist also die Bodenkörperregel

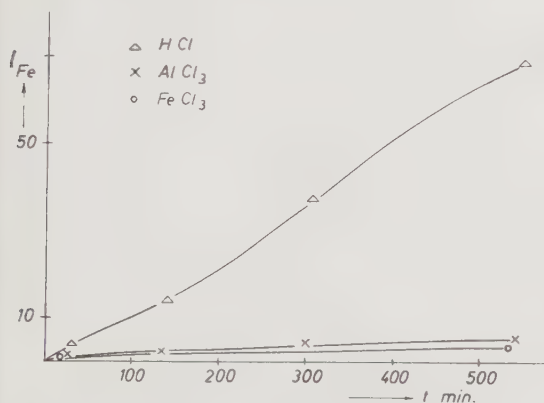


Abb. 11. Die Peptisation von Mischgelen, die durch Zusammenmischen von $Fe(OH)_3$ - und $Al(OH)_3$ -Suspensionen dargestellt wurden

auch für die Peptisation von Mischgelen gültig.

Die Kurven der Gesamtkonzentration der Sole ergeben sich aus der Überlagerung der Kurven für die einzelnen Bestandteile. Ihr Verlauf wird also durch den der letzteren bestimmt. Man hat jedenfalls in dieser Beziehung mit sehr komplizierten Verhältnissen zu rechnen. Immerhin lassen sich gewisse Möglichkeiten voraussehen. So ist vor allem damit zu rechnen, daß in gewissen extremen Fällen eine Unabhängigkeit der Gesamtkonzentration der entstehenden Sole von der Gelzusammensetzung bei konstanter relativer Menge auftreten kann. Sieht man von den komplizierten Peptisationskurven mit mehrfachen Maxima und Minima ab, betrachtet man also nur die üblichen ansteigenden und die einfachen Maximumkurven, so ist eine solche Unabhängigkeit im Falle von binären Mischgelen in folgenden Fällen möglich: 1. falls die Peptisierbarkeit der einzelnen Gelbestandteile unabhängig von ihrer Bodenkörpermenge ist (dies wäre aber ein Widerspruch gegenüber der Bodenkörperregel); 2. falls die Konzentration der einzelnen Bestandteile mit zunehmender Bodenkörpermenge stetig zunimmt und die $c-m$ -Kurven für die einzelnen Bestandteile zueinander symmetrisch sind. Im Falle von einfachen Maximumkurven der einzelnen Bestandteile ist eine solche Unabhängigkeit der Gesamtkonzentration nicht möglich. Solche Möglichkeiten veranschaulichen schematisch die Kurvenpaare in der Abb. 12. Die Abb. 12a stellt den extremen Fall dar, wenn nämlich die einzelnen Konzentrationen mit zunehmender Bodenkörpermenge linear zunehmen. Die hier angeführten Verhältnisse sind allerdings zunächst nur als theoretische Möglichkeiten zu betrachten, es sind solche bei den realen Systemen wahrscheinlich kaum zu finden.

In allen anderen Fällen ändert sich die Gesamtkonzentration des Sols mit variierender Zusammensetzung des Mischgels bei konstanter Gelmenge und bei konstanter Peptisationskonzentration entsprechend entweder einer stetig absteigenden bzw. ansteigenden Kurve oder entsprechend einer ein Maximum bzw. Minimum durchlaufenden Kurve. Dies ist eine weitere Schlußfolgerung, die sich von der allgemeinen Bodenkörperregel ausgehend als eine allgemeine Regelmäßigkeit der Peptisation von Mischgelen herleiten läßt.

Der Verlauf der $c-m$ -Kurve kann sich jedenfalls sehr verwickelt gestalten. Es ist wohl zu erwarten, daß auch Kurven mit mehrfachen Maxima bzw. Minima vorkommen können. Einen solchen Fall zeigt schematisch die Abb. 13, wo die $c-m$ -Kurven für die einzelnen Bestandteile Maximumkurven sind, die resultierende Kurve der Gesamtkonzentration durchläuft demzufolge zwei Maxima und ein Minimum.

Es scheint angesichts dieser und anderer Komplikationen wünschenswert, nach weiteren Kriterien zu suchen, die es ermöglichen, zwischen der Peptisierbarkeit von Mischgelen und anderen einfacheren, kolloiden Auflösungsvorgängen zu unterscheiden.

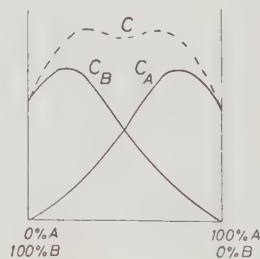


Abb. 13. Der Verlauf der $c-m$ -Kurve der gesamten Solkonzentration, falls die $c-m$ -Kurven der einzelnen Gelkomponenten Maximumkurven sind

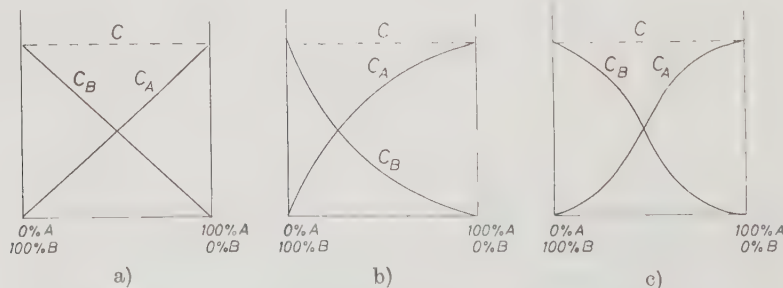


Abb. 12. Die möglichen Fälle der Unabhängigkeit der gesamten Solkonzentration von der Gelzusammensetzung bei gleichen relativen Gelmengen

Wir haben allerdings bei unseren Untersuchungen feststellen können, daß sich die Gesamtkonzentration des Sols mit variierender Gelzusammensetzung in der Tat entweder entsprechend einer absteigenden bzw. ansteigenden oder einer Maximumkurve ändert. Andere Kurventypen haben wir in unserem Falle nicht gefunden.

Falls sich die Gelbestandteile in ihrer Peptisierbarkeit gegenseitig beeinflussen, so muß sich der Verlauf der *c-m*-Kurven für die einzelnen Bestandteile verändern. Auf einen solchen Effekt kann man mit großer Wahrscheinlichkeit bereits aus dem Verlauf der Peptisationsgradkurven folgern. So ließ sich in unserem Falle bereits auf Grund dieser Kurven feststellen, daß die Hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ ihre Peptisierbarkeit gegenseitig erhöhen, falls sie in solchem Mischgel nebeneinander vorhanden sind, das aus einer gemeinsamen Lösung der Metallsalze ausgefällt wird. Eine völlig sichere Feststellung der gegenseitigen Beeinflussung ist jedenfalls nur dann möglich, wenn man das Verhalten der reinen Bestandteile mit dem der im Mischgel vorhandenen vergleicht.

Eine billige Erklärung der gegenseitigen Beeinflussung der Gelbestandteile scheint die Annahme zu sein, daß sich der Peptisator als Adsorptivum zwischen zwei, eventuell mehreren Adsorbentien, und zwar in verschiedenem Maße verteilt. Ein solcher Effekt scheint aber in unserem Falle nicht entscheidend zu sein. Vielmehr kommt der maßgebende Einfluß der durch die Darstellungsweise bestimmten Gelstruktur zum Ausdruck. Jedenfalls sind wir keineswegs der Meinung, daß man diesbezüglich allein mit dispersoidologischen Betrachtungen auskommen kann. Wir glauben vielmehr, daß hier auch rein chemische Prinzipien herangezogen werden müssen. Dafür spricht insbesondere der große Unterschied in dem Verhalten zwischen den auf zwei verschiedene Weisen dargestellten Mischgelen. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchungen in dieser Richtung weiterzuführen. Es ist nicht aussichtslos, daß sich auf dem eingeschlagenen Wege auch bezüglich der Gestaltung der Gelstrukturen manche Beziehungen feststellen lassen.

Zusammenfassung

1. Es wird die Peptisation der aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ bestehenden Mischgele variierender Zusammensetzung bei 25° C untersucht. Als Peptisatoren wer-

den HCl -, FeCl_3 - und AlCl_3 -Lösungen verschiedener Konzentration angewandt. Die Messungen werden mit gleichen relativen Gelmengen ausgeführt. Es wird die Zunahme der Gesamtkonzentration des Sols und die der einzelnen Bestandteile mit der Zeit bestimmt.

In den angeführten Abbildungen wird die Abhängigkeit der Konzentrationen und die des Peptisationsgrades (peptisierte Menge in Prozent) von der Gelzusammensetzung veranschaulicht.

2. Es wird gezeigt, daß sich die Gesamtkonzentration sowie die Fe_2O_3 -Konzentration mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt des Gels je nach der Art und Konzentration des Peptisators entsprechend einer stetig abnehmenden Kurve oder einer Maximumkurve ändert. Die Al_2O_3 -Konzentration zeigt dagegen eine stetige Zunahme oder ändert sich gleichfalls entsprechend einer Maximumkurve.

3. Aus dem Verlauf der Konzentrationskurven und insbesondere aus dem der Peptisationsgradkurven wird auf eine gegenseitige Beeinflussung, und zwar auf eine gegenseitige Erhöhung der Peptisierbarkeit der Gelbestandteile gefolgert. Für eine solche Beeinflussung spricht auch der Verlauf der Geschwindigkeitskurven.

4. Die gegenseitige Beeinflussung der Gelbestandteile wird entscheidend durch solche Messungen bewiesen, die einmal mit Suspensionen der einzelnen Hydroxyde und dann mit Mischgelen aus entsprechend gleichen relativen Mengen der Bestandteile ausgeführt werden. Die Peptisierbarkeit jedes Bestandteiles ist in Anwesenheit des anderen stets größer, als wenn er in der Suspension allein vorhanden ist.

5. Es wird gezeigt, daß die Peptisierbarkeit der Mischgele sehr wesentlich von ihrer Darstellungsweise abhängt. In den Mischgelen, die durch einfaches Zusammenmischen der zwei Hydroxyde dargestellt werden, verhalten sich die Bestandteile weitgehend unabhängig voneinander, während sie sich in Mischgelen, die durch Fällung aus einer gemeinsamen Lösung der entsprechenden Metallsalze dargestellt werden, gegenseitig stark beeinflussen. Dieser Befund spricht dafür, daß in den auf letztere Weise dargestellten Gelen zwischen den zwei Hydroxyden eine innigere, eventuell chemische Wechselwirkung besteht.

6. Es werden die angeführten Versuchsergebnisse und die theoretisch möglichen Typen der Peptisation von Mischgelen von der Bodenkörperregel ausgehend diskutiert. Es wird die — möglicherweise allgemeingültige — Regelmäßigkeit gefolgert, daß sich bei der Peptisation von Mischgelen für konstante relative Gelmenge die Konzentration der einzelnen Komponenten im Sol mit variierender Gelzusammensetzung entweder gemäß einer stetig ansteigenden bzw. absteigenden Kurve oder gemäß einer Maximumkurve (evtl. Minimum-Maximum-Kurve) ändert. Diese Schlußfolgerung wird durch die angeführten Versuchsergebnisse bestätigt. Dies kann als eine Erweiterung der Bodenkörperregel auf die Peptisation der Mischgele betrachtet werden. Es wird schließlich auf die voraussichtlich große Variabilität der Peptisationskurven für die Gesamtkonzentration der aus Mischgelen entstehenden Sole hingewiesen.

Literatur

- 1) Daruwalla, E. H. und G. M. Nabar, Kolloid-Z. **127**, 33 (1952).
- 2) Chatterji und Dhar, Chem. News **121**, 253 (1920); Sen und Dhar, Kolloid-Z. **33**, 193 (1923).
- 3) Vgl. A. Buzágh, Kolloidik (Dresden 1936), S. 255 ff.
- 4) Vgl. A. Buzágh, Kolloid-Z. **41**, 169 (1927).

Aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.G., Berlin

Rhythmische Kristallisation einiger anorganischer Salze

Von Werner Schaaß

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1954)

Inhaltsübersicht

1. Einleitung: Die rhythmische Kristallisation ohne Überdeckungen.
2. Beschreibung der rhythmischen Kristallisationen mit Überdeckungen.
3. Messungen an fünf anorganischen Salzen.
4. Zusammenfassung.

1. Einleitung: Die rhythmische Kristallisation ohne Überdeckungen

In einer Abhandlung „Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats“ (1) wurde jene Form einer rhythmischen Kristallisation beschrieben, die wir durch den Zusatz „ohne Überdeckungen“ gekennzeichnet haben. Ihr äußerer Habitus läßt erkennen, daß die einzelnen sich nacheinander bei der Auskristallisation aus dem wäßrigen Präparat bildenden Zonen durch substanzfreie Gebiete voneinander getrennt sind, sich also weder gegenseitig überdecken noch im Untergrund eine zusätzliche gleichmäßige Verteilung von Substanz aufweisen. Diese Rhythmen oder Zonen machen, wie aus den Aufnahmen in (1) zu ersehen ist, den Eindruck von stark verzweigtem Buschwerk oder Gestrüpp. Für diese Art von Rhythmen wurde gefunden, daß das doppelte Produkt aus dem Molekulargewicht des auskristallisierenden Kaliumbichromats, aus dem Abstand der Rhythmen und aus ihrer Bildungsgeschwindigkeit einen Häufungspunkt in der Gegend des Zahlenwertes $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec hat. Dieser Zahlenwert ist gleich dem Produkt aus Wirkungsquantum und Loschmidtscher Zahl.

2. Beschreibung der rhythmischen Kristallisationen mit Überdeckungen

Im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen Fall ist bei der rhythmischen Kristallisation „mit Überdeckungen“ die gesamte Präparatfläche nach dem Eintrocknen mit einem Teil derjenigen Substanz überdeckt, die auskristallisiert ist. Während im ersten Fall die Austrocknung des ebenen Präparates nach der Bildung des letzten Rhythmus bzw. der letzten Zone endet, ist im zweiten Fall das Präparat nach Abschluß der Rhythmenbildung

noch naß. Das hat zur Folge, daß die erst später einsetzende Austrocknung eine meist kreuz und quer über die Rhythmen hinwegziehende sekundäre Kristallbildung zeitigt. Die Überdeckungen bestehen während der Beobachtung der Rhythmenbildung im wesentlichen darin, daß ein Teil der auskristallisierenden Substanz über die ganze Präparatfläche gleichmäßig verteilt bleibt und daß das Wachstum der einzelnen Zonen offenbar nicht nur durch den Zustrom von Molekülen aus einer einzigen Richtung, sondern auch aus anderen Richtungen heraus erfolgt.

Die Abb. 1 zeigt am Beispiele des Kupfersulfats das charakteristische Aussehen einer einwandfrei abgelaufenen rhythmischen Kristallisation mit Überdeckungen. Die Kristallite der einzelnen Zonen setzen auf scharf ausgebildeten Grundlinien an und stehen wie Schuppen eng nebeneinander. Dadurch wachsen sie praktisch nur in der gewünschten Richtung. Die gleichmäßige Überdeckung des ganzen Präparates mit feinverteilter Substanz ist natürlich nur an der Färbung des Originals zu erkennen und aus unserer Abbildung nicht zu ersehen. Die Verbindung der einzelnen



Abb. 1. Beispiel einer rhythmischen Kristallisation mit Überdeckungen: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Der Bilddurchmesser entspricht einer Strecke von 0,1 cm

Kristallite der verschiedenen Zonen miteinander kann man unter Zuhilfenahme einer Lupe deutlich erkennen.

Der Habitus der durch Abb. 1 wiedergegebenen rhythmischen Kristallisation mit Überdeckungen ähnelt dem einer rhythmischen chemischen Reaktion, wie wir sie als Liesegangsche Ringe in (2) erzeugt und näher untersucht haben, weit mehr als eine rhythmische Kristallisation ohne Überdeckungen, wie wir sie in (1) beschrieben haben. Diese Ähnlichkeit würde noch stärker zutage treten, wenn wir für die Wiedergabe der Abb. 1 eine geringere Vergrößerung gewählt hätten. Es ist daher durchaus verständlich, wenn in vorwiegend biologischen* Abhandlungen rhythmische chemische Reaktionen und diese Art rhythmischer Kristallisationen meist gemeinsam behandelt und oft beide mit der Bezeichnung „Liesegangsche Ringe“ versehen werden (3). In biologischen Systemen ist es allerdings oft schwer zu entscheiden, ob die eine oder die andere Erzeugungsart oder eine Kombination beider vorliegt.

Auf Grund dieser Ähnlichkeit und auf Grund einer erst in der nächsten Abhandlung zu besprechenden Überlegung wollen wir bei der Untersuchung dieser rhythmischen Kristallisationen mit Überdeckungen von der gleichen Formel wie bei der Untersuchung der Liesegangschen Ringe in (2) Gebrauch machen. Ist der Abstand der Rhythmen a und ihre Bildungsgeschwindigkeit $a/\Delta t$, so ist zu untersuchen, ob die Beziehung

$$8 M \frac{a^2}{\Delta t} = h \quad [1]$$

einigermaßen erfüllt ist. Bei Einführung des Molekulargewichts M und der Loschmidtschen Zahl N_L lautet diese Formel

$$8 M \frac{a^2}{\Delta t} = h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3} \text{ erg sec.} \quad [2]$$

Wir können mit Sicherheit sagen, daß gewisse Abweichungen der Messungen von der Formel [2] darauf zurückzuführen sein werden, daß der Vergleich mit den rhythmischen chemischen Reaktionen eben nicht vollständig ist. Auch die Kristallisationen nach Abb. 1 zeigen ein einseitig gerichtetes unregelmäßiges Wachstum der Kristallite, also eine gewisse Tendenz auf den Typus ohne Überdeckungen hin, während die rhythmischen chemischen Reaktionen diese Eigenschaft nicht besitzen. Wir werden in folgedessen damit zu rechnen haben, daß

die Meßwerte $8 M a^2/\Delta t$ sich nicht gleichmäßig um einen bestimmten Wert (nach Formel [2] gleich $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec) verteilen, sondern nach großen Werten hin erheblich stärker streuen als nach kleinen, so wie wir es am $K_2Cr_2O_7$ in (1) kennengelernt haben.

Wir geben daher der Formel [2] wie in (1) wieder die vorsichtigere Formulierung

$$8 M \frac{a^2}{\Delta t} \gtrapprox 4 \cdot 10^{-3} \text{ erg sec.} \quad [2a]$$

3. Messungen an fünf anorganischen Salzen

Es wurden folgende Präparate hergestellt und untersucht:

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 3 Präparate mit insgesamt 76 Einzelbestimmungen einer 2,5 %ig. Lösung,

K_2CrO_4 , 5 Präparate mit insgesamt 152 Einzelmessungen einer 1,25 %ig. Lösung,

$AgNO_3$, 8 Präparate mit insgesamt 93 Einzelmessungen einer 1,9 %ig. Lösung,

$(NH_4)_2SO_4$, 3 Präparate mit insgesamt 75 Einzelmessungen einer 1,3 %ig. Lösung,

$K_4(Fe(CN)_6) \cdot 3 H_2O$, 2 Präparate mit insgesamt 85 Einzelmessungen einer 5 %ig. Lösung.

Die genannten Stoffe kristallisierten aus einer wäßrigen 0,75 % Gelatine enthaltenden Lösung aus. Bei den Einzelbestimmungen von $a^2/\Delta t$ sind die Abstände a der Rhythmen wieder aus 4 Einzelmessungen ermittelt worden. Das Auswertungsverfahren ist schon in (1) näher beschrieben worden. Es wurden nur verhältnismäßig wenig Präparate untersucht, da lediglich festgestellt werden sollte, ob die vermutete Gesetzmäßigkeit der Formel [2] bzw. [2a] überhaupt vorhanden ist und die Häufungspunkte der Werte $8 M a^2/\Delta t$ einigermaßen in der Gegend des Wertes $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec liegen.

In der Abb. 2 ist wieder wie in der Arbeit (1) die Anzahl z der jeweils bestimmten Werte als Funktion der überhaupt möglichen Werte dargestellt worden. Jede Einzelbestimmung ist durch einen kurzen Strich markiert worden. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der durch Formel [2a] geforderte Charakter der Verteilung durch die Messungen qualitativ bestätigt wird. In der Abb. 3 ist die mittlere Anzahl $\bar{z}$ der Werte von $8 M a^2/\Delta t$, die in ein Intervall von jeweils $0,5 \cdot 10^{-3}$ erg sec Breite fallen, aufgetragen und die Ausgleichskurve, die das Ergebnis der Messun-

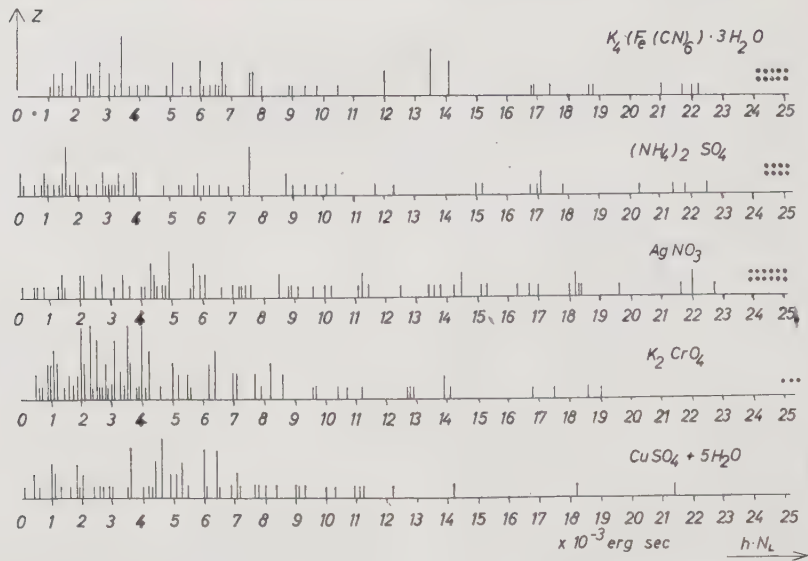


Abb. 2. Anzahl z und Verteilung der Werte $8 M a^2/\Delta t$ bei rhythmischen Kristallisationen verschiedener Salze. Durch die Punkte am Ende der Abszissen wird die Anzahl der Meßwerte, die weit über $25 \cdot 10^{-3}$ erg sec liegen, angedeutet.

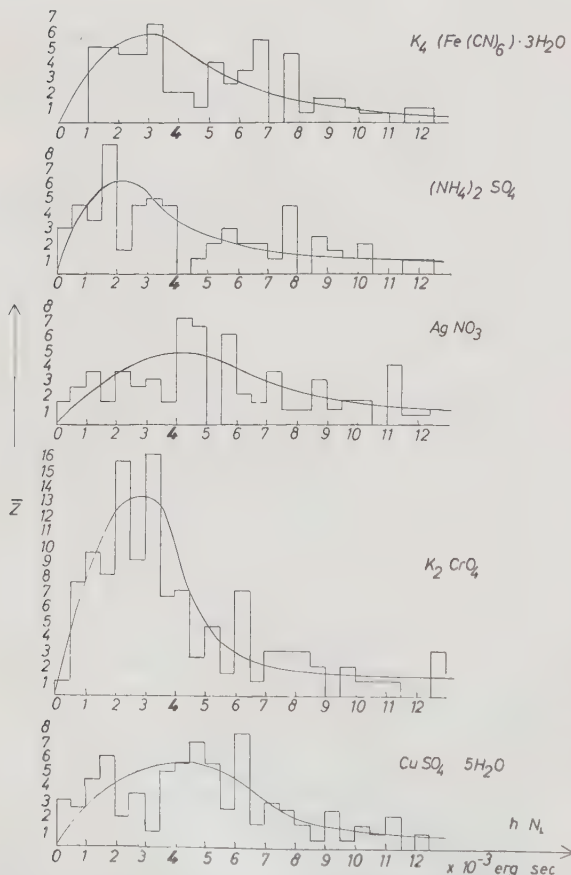


Abb. 3. Die Verteilung der mittleren Anzahl $\bar{z}$ der Werte von $8 M a^2/\Delta t$ in Intervallen von $0,5 \cdot 10^{-3}$ erg sec Breite und die ungefähre Lage der Ausgleichskurven.

gen deutlicher sichtbar werden läßt, gezogen worden. Obwohl die untersuchten Stoffe in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stark voneinander abweichen, durchläuft doch bei allen die Ausgleichskurve in der Gegend des Produktes aus Wirkungsquantum und Loschmidtscher Zahl ein flaches Maximum.

Es sei hier noch nachgetragen, daß am Schluß der wiederholt zitierten Arbeit (1) infolge eines Druckfehlers dieses Maximum versehentlich als Minimum bezeichnet worden ist.

4. Zusammenfassung

Es werden die rhythmischen Kristallisationen von Kupfersulfat, Kaliummonochromat, Silbernitrat, Ammoniumsulfat und Kaliumferrocyanid untersucht. Sie erfolgen aus einer leicht mit Gelatine versetzten wäßrigen Lösung heraus, und zwar derart, daß die entstehenden Rhythmen solche mit Überdeckungen sind. Es wird in Analogie zu den rhythmischen chemischen Reaktionen, die auch als Liesegangsche Ringe bezeichnet werden, das 8fache Produkt aus dem Molekulargewicht des auskristallisierenden Stoffes, dem Abstand der Rhythmen und ihrer Bildungsgeschwindigkeit bestimmt und gefunden, daß dieses in der Gegend des Zahlenwertes $4 \cdot 10^{-3}$ erg sec einen Häufungspunkt hat. Dieser Zahlenwert ist gleich dem Produkt aus Wirkungsquantum und Loschmidtscher Zahl.

Literatur

- 1) Schaaffs, W., Kolloid-Z. **133**, 65–69 (1953).
- 2) Schaaffs, W., Kolloid-Z. **128**, 92–99 (1952).
- 3) Küster, E., Über Zonenbildung in kolloiden Medien, 2. Aufl. (Jena 1931).

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Vorstand: Prof. Dr. Solé)

Die rhythmischen Kristallisationen im Influenzstagogramm

Von Alphons Solé

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1954)

Ursprung, Literatur, Technik und Anwendungsgebiete der von uns als Stagoskopie (Tropfenschau) bezeichneten Methode können in den im Literaturverzeichnis aufgeführten Arbeiten nachgelesen werden. Hier sei nur in kurzen Worten das Notwendigste zum Verständnis des vorliegenden Problems gesagt. Das Wesen der Stagoskopie besteht darin, daß die Tracht der Kristalle, in erster Linie des Kochsalzes, die in einer Körperflüssigkeit vorhanden sind, durch die kolloiden Bestandteile der Umgebung in maßgeblicher Weise beeinflusst wird. Dies wird dadurch zur Anschauung gebracht, daß man einen sehr kleinen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit (Blutserum, Liquor cerebrospinalis, Milch usw.) mittels einer Platinöse (1 bis $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser) auf eine vollkommen plane Glasunterlage (Objekträger oder größeres Deckglas) absetzt und ihn bei einer bestimmten rel. Feuchtigkeit (45 bis 50 %) und Temperatur (20–25° C) des Arbeitsraumes offen verdunsten und eintrocknen läßt. Der dabei eintretende Kristallisationsvorgang ist für gewisse Körpersäfte außerordentlich empfindlich (Liquor cer.), für andere (Blutserum) etwas weniger und schließlich für die hier angeführten Versuche am geringsten. Doch darf man niemals künstliche Trocknungsgeräte, wie Brutkasten oder gar Exsikkator verwenden, da man sonst zu vollkommen irrigen Ergebnissen gelangen kann.

Bei all diesen Säften zeigt sich nun etwas Gemeinsames. Der größte Teil der kolloidgelösten Stoffe sammelt sich bei der Eintrocknung am Rande des Stagogramms (Bezeichnung für den eingetrockneten Tropfen) an, so daß die seitliche Ansicht dessen schüsselförmige Gestalt vermittelt. Diese Randzone des Stagogramms ist homogen, ihre Breite ist bei gleich großen Stagogrammen und den gleichen kolloiden Bestandteilen der Lösungen dem Gehalt an letzteren proportional. Das Zentrum des Stagogramms besteht aus Salzkristallen, wobei das Kochsalz durchaus dominiert. Die Tracht dieser Kristallisationen ändert sich aber je nach der Beschaffenheit im

weitesten Sinne (also Blut, Liquor usw.) und dem speziellen Charakter der Körperflüssigkeit (demnach Serum von Säugtieren oder Vögeln, Amphibien, Fischen; Menschenserum von bestimmten Erkrankungen, z.B. Lipoidnephrosen, pathologische Liquores usw.), so daß ein charakteristisches Bild bei mikroskopischer Betrachtung zutage tritt. Die Eigenheiten dieser verschiedenen Stagogramme müssen l. c. nachgesehen werden, hier muß nur noch erwähnt werden, daß sie durch die Beschaffenheit der Randzone und des Zentrums gebildet werden.

Um die genaue Genese des Stagogramms zu erforschen, sind wir nun daran gegangen, die Verhältnisse in Modellösungen zu untersuchen. Zwar konnten wir uns bereits am Stagogramm des Bluserums durch die Ninhydrinprobe davon überzeugen, daß die Randzone tatsächlich aus Eiweiß besteht. Aber erst Versuche mit salzfreiem menschlichem Albumin in wäßriger Lösung (dessen Stagogramm eine vollkommen homogene Kreisfläche bildete) brachten den eindeutigen Beweis dafür, daß die Kristallisationen des Zentrums durch das Kochsalz erzeugt werden. Setzt man nämlich der Albuminlösung die im menschlichen Blutserum vorhandene Menge Kochsalz (500 bis 600 m %) zu, so kommt es zum Auftreten der eigenartigen pfötchenförmigen Kristallbildungen, wie wir sie im Stagogramm des Menschenserums zu sehen gewohnt sind. Mischt man jedoch reines menschliches Albumin und reines Globulin unter Zusatz der angegebenen Kochsalzmenge im Verhältnis, wie sie im Serum vorkommen, so ist das mit diesem künstlichen Serum (das außer Kochsalz keine anderen Salze enthält) hergestellte Stagogramm von dem des natürlichen menschlichen Serums nicht zu unterscheiden.

Mit der reinen Albuminlösung unter Kochsalzzusatz konnte auch gezeigt werden, daß die Breite der Randzone des Stagogramms tatsächlich dem Albumingehalt der Flüssigkeit vollkommen parallel geht. Dasselbe ließ sich auch bei anderen kolloiden Lösungen, mit denen wir zu arbeiten

begannen, nachweisen, wie Gelatine, Gummi arabicum, Traganth, Stärke.

Hier benützten wir eine etwas andere Methode, die wir als Influenzstagoskopie bezeichneten. Sie besteht darin, daß wir zu einer gleichbleibenden Kochsalzlösung von 0,9 % (physiologische Kochsalzlösung) das jeweilige Kolloid zusetzten und dann ein Stagogramm anfertigten (Influenzstagogramm). Diese Influenzstagogramme sollten nun den Einfluß zeigen, der durch die verschiedene kolloide Lösung auf die Tracht der Kochsalzkristalle ausgeübt wird. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie das Beispiel (Abb. 1) einer 1%igen Gummi-arabicum-Lösung lehrt. Man sieht am Tropfenausschnitt (stärkere Vergrößerung) die homogene Randzone, wo sich der Gummi anhäuft, dann folgt eine schmale, feinverästelte periphere Zone des Zentrums, der sich dann die federkielförmigen Kristallisationen des eigentlichen Zentrums anschließen. (Die reine Gummilösung in Wasser gibt eine vollkommen homogene Kreisfläche). Alle sichtbaren Kristallisationen bestehen demnach aus Kochsalz.

Bei der Influenzstagoskopie der Kartoffelstärke stießen wir zum ersten Male auf ein neues Phänomen. Es zeigte sich nämlich, daß ein 1%iger Zusatz von Stärke zur 0,9%igen Kochsalzlösung (Lösung unter mäßigem Erhitzen und Vermeiden einer Konzentrationsänderung des Kochsalzes) im angefertigten Stagogramm zur Ausbildung von prächtigen rhythmischen Kristallisationen führt. Man sieht sehr schöne, rings um einen Zentralkristall liegende Kristallringe, die vollkommen den Jahresringen eines Baumes gleichen. In der Folge konnten wir ganz die gleichen rhythmischen Kristallringe dadurch erzeugen, daß wir der 0,9%igen Kochsalzlösung das Serum von Menschen im Verhältnis von 1:10 zusetzten. Ganz besonders regelmäßig ließ sich dies in dieser Konzentration mit Säuglingsserum erzielen (Abb. 2).

Wir gingen dieser Erscheinung nun weiter nach und konnten feststellen, daß auch noch sehr geringe Mengen von Serum, und zwar von beliebigen Personen, im Influenzstagogramm die Erscheinung der rhythmischen Kristallisation des Kochsalzes hervorrufen. So stellt Abb. 3 die rhythmischen Kristallisationen im Influenzstagogramm bei einem Serumeiweißgehalt von nur 7 mg % dar. Auch das Influenzstagogramm eines pathologische Eiweißmengen enthaltenden

(1,05 p. T.) Liquor cerebrospinalis einer tuberkulösen Meningitis zeigt dieselben Erscheinungen, wenn man den Liquor im Verhältnis 1:10 der 0,9%igen Kochsalzlösung zusetzt (Eiweißgehalt 10 mg %).

In der gleichen Weise war es uns auch möglich, durch Zufügung anderer Kolloide in diesen kleinen Mengen (zwischen 10 bis 20 mg %) zur Standardkochsalzlösung sehr schöne rhythmische Kristallisationen des Kochsalzes im Stagogramm zu erzeugen. So durch Gelatine, Eiklar, Traganth (Abbildung 4), gereinigtes Eialbumin und Gummi arabicum (Abb. 5). Diese letzte Abbildung lehrt eine Erscheinung kennen, die hier besonders deutlich in Erscheinung tritt. Es ist dies das Auftreten breiter, wellenförmig angeordneter rhythmischer Kristallisationsbänder. Diese nach Art der bekannten geographischen Isohypsen angeordneten Kristallbänder können bei den verschiedensten Influenzstagogrammen dadurch erzeugt werden, daß man mit der Konzentration des zugesetzten kolloidalen Stoffes besonders tief heruntergeht.

Dieses Senken der Konzentration hat natürlich seine Grenzen, und unterhalb einiger Milligrammprozente, die aber je nach dem Stoff verschieden hoch sind, erlischt die Wirkung auf das Influenzstagogramm, d. h. das Kochsalz wird nicht mehr davon beeinflusst und kristallisiert wieder, wie eine reine Kochsalzlösung, in wenigen, großen, gut ausgebildeten Kristallen. Beobachtet man unter dem Mikroskop die Entwicklung dieser Kristalle, so sieht man, wie sich der Tropfen des Stagogramms beim Verdunsten immer mehr zusammenzieht, und zwar geschieht dies ruckartig in plötzlichen Sprüngen, bis sich zuletzt aus der ganz zusammengeschrunpften hochkonzentrierten Lösung die Kristalle abscheiden. Vollkommen anders verläuft jedoch dieser Vorgang in Anwesenheit einer zur Ausbildung von rhythmischen Kristallisationen notwendigen Kolloidkonzentration. Die Anwesenheit von 10–20 mg % des betreffenden Kolloids genügt, um eine Schrumpfung des Tropfens vollkommen zu verhindern. Die Zirkumferenz des Tropfens bleibt unverändert. Dagegen kommt es jetzt bei der allmählichen Austrocknung zuerst vom Rande des Stagogramms her zur Ausbildung der großen isohypsenähnlichen Kristallwellen. Fast zur gleichen Zeit schießen im Innern des Tropfens an den verschiedenen Stellen kleinere Kristallkeime auf, die aber nie zu beträcht-

Abb. 1. Cummi-
arabicum, 1 %ig
in physiol. Koch-
salzlösung. St r-
kere Vergr  e-
rung



Abb. 2. Säuglings-
serum, 10 % in
physiol. Kochsalz-
lösung. Rhyth-
mische Kristall-
ringe. Stärkere
Vergröſserung



Abb. 3. Menschen-
serumeiwei 
7 mg % in physiol.
Kochsalzlösung

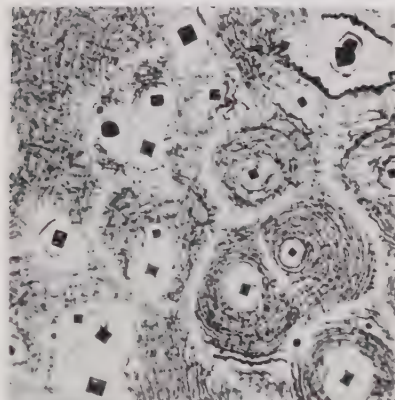


Abb. 4. Traganth
10 mg %
in physiol.
Kochsalzlösung

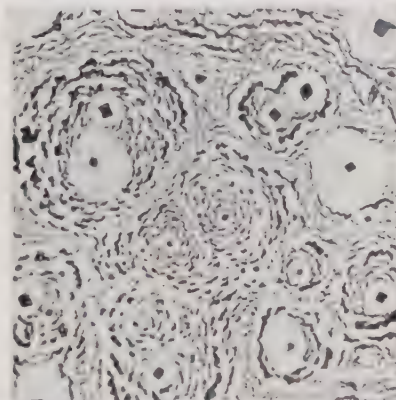


Abb. 5. Gummi-
arab. 20 mg %
in physiol.
Kochsalzlösung

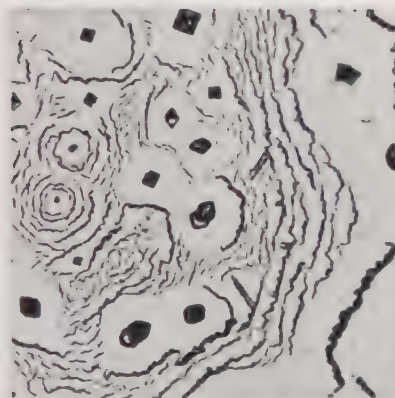


Abb. 6. Traganth
1 %ig in physiol.
Kochsalzlösung



Abb. 7. Gummi-
arab. 0,1 % in
1 %iger wäßriger
NaHCO  -Lösung

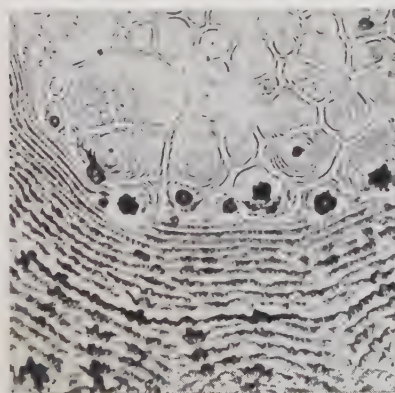
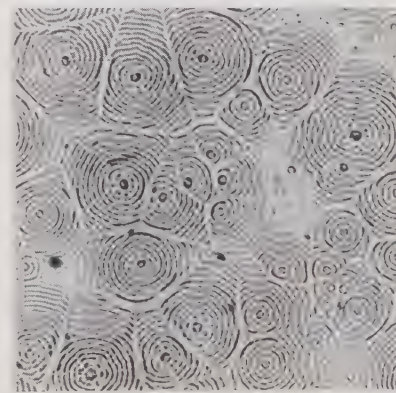


Abb. 8. Das ver-
gr  serte Zentrum
der Abb. 7



licher Größe anwachsen, sondern von denen aus sich wieder die konzentrischen rhythmischen Kristallringe entwickeln.

Es wurde früher gesagt, daß das Stadiogramm einer reinen Stärke-, Albumin-, Gummi-arabicum usw. -Lösung eine homogene Kreisfläche darstellt. Dies gilt jedoch nur bezüglich etwaiger Kristallisationen. Solche bestehen nicht. Dagegen kann man eine konzentrische Schichtung in diesen Stadiogrammen beobachten, die ganz besonders deutlich am Rande ist und gegen das Zentrum immer schwerer sichtbar wird, ohne jedoch aufzuhören. Ganz besonders schön gelingt es, diese ringförmige Schichtenbildung bei Betrachtung mit dem Phasenmikroskop zur Ansicht zu bringen. Der Zusammenhang zwischen dieser Tendenz reiner Kolloidlösungen, im Stadiogramm rhythmisch zu schichten, und den rhythmischen Kristallisationen im Influenzstadiogramm muß noch näher erforscht werden.

Wie sich aus der Darstellung ergibt, lenken alle untersuchten Kolloide bei geringer Konzentration das Kochsalz zur rhythmischen Kristallisation hin. Steigert man dagegen im Influenzstadiogramm die Konzentration des Kolloids über ein bestimmtes Maß hinaus — und dieses ist für die einzelnen Kolloide verschieden groß —, so kommt es zum Verschwinden der rhythmischen Kristallisation des Kochsalzes und zum Auftreten anderer Kristallisationsbilder. Diese sind dann oft für das zugesetzte Kolloid bezeichnend. So haben wir bereits in Abb. 1 das Bild eines 1%igen Zusatzes von Gummi arabicum zur 0,9%igen Kochsalzlösung gebracht. In Abb. 6 wird das Stadiogramm vorgewiesen, das entsteht, wenn man Tragant 1%ig einer 0,9%igen Kochsalzlösung zusetzt (nur partielle Lösung). Beide Stadiogramme zeigen einen verschiedenen Aufbau und keine Spur von rhythmischer Kristallisation. Vergleicht man nun diese Bilder mit den Stadiogrammen der Abb. 4 und 5, d. h. die Wirkung der gleichen Kolloide auf die gleiche Kochsalzlösung, aber bei geringer Konzentration der ersteren, so sieht man es bei Verwischung der Unterschiede in beiden Fällen zur rhythmischen Kristallisation des Kochsalzes kommen. Ganz ähnlich verhalten sich Gelatine, Albumin usw.

Wir haben nun in der Folge versucht, das Kochsalz in der Influenzstadioskopie durch andere Salze zu ersetzen, um auch deren Fähigkeit zur rhythmischen Kristal-

lisation zu erforschen. Wir haben auf diese Weise fast alle wasserlöslichen anorganischen Salze untersucht. Es wurden einige bemerkenswerte Ergebnisse gefunden.

Außer dem Kochsalz zeigten noch die Lösungen (immer 1%ig) von KCl, KBr, NaBr, NaHCO_3 , NaNO_3 schöne rhythmische Kristallisation bei Zusatz geringer Kolloidmengen (0,1 ccm einer 5%igen Gummi-arabicum-Lösung zu 5,0 ccm der Salzlösung).

Am prächtigsten sind die rhythmischen Kristallisationen des NaHCO_3 . Abb. 7 zeigt die Peripherie und einen Teil des Zentrums des entsprechenden Stadiogramms bei mikroskopischer Lupenvergrößerung. Man sieht an der Peripherie die großen Wellenzüge der rhythmischen Kristallablagerungen. Abb. 8 stellt eine stärkere Vergrößerung eines Teiles des Zentrums dar mit seinen ganz wunderbar symmetrischen rhythmischen Kristallinseln, die durch Zwischenstraßen in kleinere und größere Aggregate getrennt sind. Auch Zusatz geringer Mengen von Elektrohologol oder von wässriger Cholesteinemulsion zur NaHCO_3 -Lösung verursacht rhythmische Kristallringe im Stadiogramm.

Es ist biologisch bemerkenswert, daß von den Salzen, die die Ringer-Locke-Lösung zusammensetzen, d. i. NaCl, KCl, NaHCO_3 , CaCl_2 , die drei ersten rhythmisch kristallisieren. Das CaCl_2 kristallisiert infolge seiner Hygroskopie im Influenzstadiogramm nicht aus (wie sehr zahlreiche andere Salze).

Es muß an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß auch eine Reihe anderer Salze im Influenzstadiogramm ein bemerkenswertes Verhalten zur Schau tragen. Es kommt zwar nicht zu rhythmischer Kristallisation, aber der geringe Kolloidzusatz bedingt ein von der reinen Salzlösung oft beträchtlich abweichendes Stadiogramm. So wie oben für das Kochsalz dargestellt, kristallisieren die reinen Lösungen der anderen Salze z. T. so wie dieses in einigen größeren, zentral im Stadiogramm gelegenen Kristallen aus, z. T. bilden sie an der Peripherie des Stadiogramms eine Reihe von kleineren Kristallen, die entweder den ganzen Kreis besetzen oder an einem Punkte zusammengeballt sind. Hat man aber den Salzlösungen den oben angegebenen geringen Kolloidzusatz hinzugefügt, dann bietet sich ein völlig anderes Bild dar. Das ganze Stadiogramm ist jetzt von eigenartigen, für das einzelne Salz sehr charakteristischen Kristallisationen

erfüllt. So zeigt z. B. das Stadiogramm einer reinen Sublimatlösung (1 %) einen dem Rand des Tropfens entsprechenden Ring von kurzen Spießen. Das Stadiogramm derselben Lösung, die mit der oben angegebenen geringen Menge Gummi arabicum versetzt wurde, zeigt dagegen außerdem aus einer am Peripherie gelegenen homogenen Zone emporwachsende, lange, ins Zentrum konvergierende ährenförmige Kristallisation. Bei anderen Salzen kommt es wieder unter dem Einfluß des Kolloidzusatzes zur Kämmerung des Stadiogramms (z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Diese Divergenzen zwischen dem Stadiogramm der reinen und jenen der Kolloid enthaltenden Salzlösungen sind vor allem gut feststellbar (außer den genannten) bei: BaCl_2 , KH_2PO_4 , KJO_3 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 , NaNO_2 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, SrCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , HgCl_2 , CuSO_4 und einer Reihe von Ammoniumsalzen.

Eine gewisse Sonderstellung nimmt das FeSO_4 ein, das auch ohne Kolloidzusatz in der ganzen Fläche des Stadiogramms auskristallisiert und dies z. T. in sehr schönen rhythmischen Kristallisationen. E. Küster hat solche vom FeSO_4 in Gelatine beschrieben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß sich aus der Untersuchung des Stadiogramms schon eine geringfügige kolloide Verunreinigung einer Salzlösung nachweisen läßt.

Die Entstehung der rhythmischen Kristallisationen im Influenzstadiogramm ist natürlich nicht nur für die biologischen Wissenschaften und die Medizin (Knochenbildung, Konkrement, usw.) von Bedeutung, sie ist auch kolloidchemisch von Interesse, da sie eine sehr schöne und einfache Methode zum Studium dieses Phänomens darstellt. Wir haben die entsprechenden Literaturangaben von Liesegang, Küster, Kägi, Vorländer und Ernst, sowie Tsakalatos und Horsch vorgefunden. Aus ihnen geht hervor, daß eine rhythmische Kristallisation der physiologisch wichtigen Salze NaCl , KCl und NaHCO_3 offenbar erst von uns zum erstenmal beschrieben wurde. Dies war nur möglich durch die stadioskopische Methode, die ja auch in anderer Hin-

sicht der bisher gebräuchlichen Methode der Gelatineplatten überlegen ist. Vor allem durch die Möglichkeit, die rhythmischen Kristallisationen direkt und in kürzester Zeit unter dem Mikroskop erzeugen und beobachten zu können. So sieht man z. B. bei der angegebenen rhythmischen Kristallisation des NaHCO_3 die fortschreitenden rhythmischen Kristallwellen vom Rande des Stadiogramms zentralwärts fortfluten, jeweils dann zur Ausbildung eines Kristallwalles stillestehen, wobei man beobachten kann, wie ein gewisses Zurückfluten der Welle dabei stattfindet, um aber dann mit erneuter Kraft vorwärts zu rollen, bis sich wieder eine neue Kristallbarriere entwickelt. All dies geschieht mit großer Geschwindigkeit, und auch die Ausbildung der rhythmischen Ringe im Zentrum des Stadiogramms ist eine fast augenblickliche.

Wenn wir uns auch im allgemeinen der Erklärung von Liesegang, sowie von Vorländer und Ernst bezüglich der Entstehung der rhythmischen Kristallisationen anschließen, so glauben wir doch, daß noch sehr interessante Fragen einer Klärung bedürfen, wozu die von uns angegebene Methode der Influenzstadioskopie beitragen könnte.

Zusammenfassung

Mittels der vom Verf. entwickelten Stadioskopie gelingt es, im sogen. Influenzstadiogramm, durch geringen Kolloidzusatz zu bestimmten Salzlösungen regelmäßig, bequem und schnell sehr schöne rhythmische Kristallisationen hervorzurufen. Außerdem zeigt auch eine Reihe anderer Salze im Influenzstadiogramm ein besonderes Verhalten.

Literatur

- Liesegang, R. E. Kristallisationen in Gallerten (Dresden und Leipzig 1924).
Küster, E., Kolloid-Z. **13**, 192 (1913).
Kägi, H. Kolloid-Z. **33**, 284 (1923).
Vorländer, D. und I. Ernst, Z. phys. Chem. **93**, 521 (1919).
Tsakalatos, D. E. und S. Horsch, Bull. soc. chim. d. Paris **23**, 16 (1918).
Solé, A., Mediz. Klinik, **1951**, Nr. 23, 680a.
Solé, A. Wien. klin. Wschr., **64**, Nr. 1, 24 (1952).
Solé, A. Z. anal. Chem. (im Erscheinen).
Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. (im Erscheinen).
Solé, A., Wien. Arch. Psych., Psychiat. u. Neurol. (im Erscheinen).

Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes IV.

Von Adolf Ackermann (München)

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 23. März 1954)

Unter demselben Titel wurden schon 1921 und später (1) Beobachtungen über die beim Rosten von Eisenfeilspänen und auch langgestreckten drahtförmigen und spindelförmigen mikroskopischen Eisen- und Stahlteilchen entstehenden Formen veröffentlicht. Soweit mir bekannt, hat in den seit der ersten Veröffentlichung verflossenen 33 Jahren noch niemand zu diesen höchst merkwürdigen Formen, die durch Mikraufnahmen zum größten Teil belegt sind, Stellung genommen.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Rosten von technischen Eisenblechen in destilliertem Wasser, also den Rostvorgang, wie er meist in der freien Atmosphäre an technischen Gegenständen, welche durch Regen oder durch Niederschlag von Wassertröpfchen benetzt werden, vor sich geht.

1. Die Versuchsanordnung

Weiches deutsches Büchsenblech von 0,12 mm Dicke in rechteckige Stückchen von 2 mal 3 cm geschnitten wurde in Becherglas mit destilliertem ausgekochtem Wasser in vertikaler und in horizontaler Lage eingehängt, so daß das Wasser etwa 1 cm über dem Eisenplättchen stand. Die Eisenplättchen wurden mit Alkohol entfettet und mit feinstem Schmirgelpapier blank gerieben. Jedes Plättchen wurde 12 bis 24 Stunden ohne Veränderung seiner Lage in dem Wasser belassen, dann herausgenommen, durch Tauchen in Alkohol getrocknet und mikroskopisch untersucht.

2. Die mikroskopischen Bilder

In der beigegebenen Tafel sind die Mikraufnahmen wiedergegeben. Es ist schon makroskopisch zu erkennen, daß die Plättchen durchaus nicht gleichmäßig auf ihrer ganzen Oberfläche gerostet sind, sondern nur in einzelnen ungleichmäßig verteilten rundlichen Flecken. Das fleckenhafte Rosten des Eisens ist seit langem bekannt und verschieden gedeutet worden. Die mikroskopische Untersuchung ergibt, daß in der Mitte jedes dieser Rostflecken, die z. B. einen Durchmesser von 0,5–1,0 mm haben, sich eine scharf abgegrenzte Vertiefung befindet, die nach 24stündiger Einwirkung einen Durchmesser von etwa 0,01–0,02 mm besitzt. Diese Vertiefungen sind regellos über die ganze Oberfläche des Plättchens verteilt. Nur an diesen punktförmigen Stellen ist das Eisen

gerostet. Wenn man den noch feuchten Rost mit dem Finger abwischt, zeigt sich, daß unter dem Rostniederschlag das Eisenplättchen noch völlig blank ist. Nach dem Trocknen des Rostniederschlages sitzt dieser ziemlich fest, läßt sich aber mit einem Holzspatel oder einem Federkiel leicht entfernen und zeigt dann ebenfalls die völlig blanke, unversehrte Oberfläche des Eisenplättchens. Der Rostniederschlag ist also gar nicht an der Stelle entstanden, an der er saß, sondern muß ausschließlich aus der in der Mitte des Niederschlages befindlichen Vertiefung stammen. Diese Vertiefung stößt offenbar das irgendwie entstandene Lösungsprodukt des Eisens, das nur Ferrihydroxyd oder Ferrokarbonat sein kann, wie ein mikroskopischer Krater aus, und dieses Lösungsprodukt wird nun durch den in der Lösung befindlichen Sauerstoff zu Ferrihydroxyd oxydiert und in der Umgebung des Rostkraters niedergeschlagen. Es wurde nun festgestellt, daß dieser Niederschlag unabhängig von der relativen Lage des Eisenplättchens zum Schwerfeld immer entsteht, gleichgültig in welcher Lage das Plättchen hängt. Die verschiedenen Formen entstehen besonders rein und deutlich auf der unteren Seite des horizontal in die Flüssigkeit eingehängten Plättchens. Der Niederschlag um den Rostkrater herum kann demnach nicht als eine Wirkung der Schwerkraft angesehen werden, da diese das ausfallende Ferrihydroxyd nur nach unten, das heißt von der rostenden Fläche wegführen könnte. Es kann nur eine magnetische Wirkung sein, die das Ferrihydroxyd bzw. das aus dem Rostkrater ausgestoßene noch gelöste Ferrihydroxyd im Bogen auf die Umgebung des Rostkraters zurückführt. Alle Eisenverbindungen sind ja paramagnetisch. Ebenso ist alles Eisen, welches sich im Erdfeld befindet, magnetisch. Das Erdfeld von der Feldstärke H induziert in jedem Eisenkörper eine Induktion B , die abhängig ist von der Permeabilität μ nach der Formel $B = \mu H$. Bei sehr weichem Eisen mit Ferritgefüge wird μ sehr groß. Auf den Fall des horizontal aufgehängten Plättchens aus weichem Eisen von 0,12 mm Dicke angewandt, bedeutet dies ein magnetisches Kraftlinien-

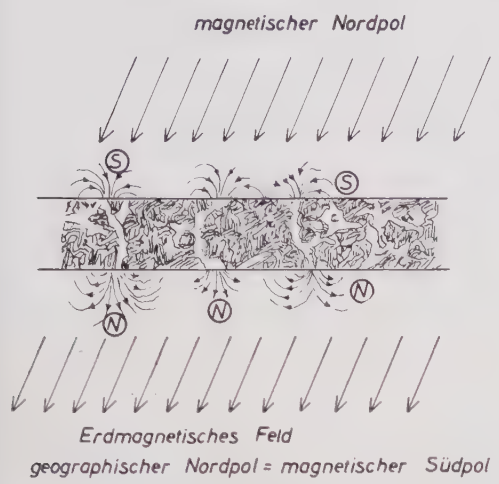


Abb. 1. Kraftfelder erzeugt durch das Erdfeld bei horizontalem Blech

bild, wie es in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Metallographisch handelt es sich bei solchen weichen Eisensorten mit hoher magnetischer Permeabilität um Ferritgefüge mit großen Ferritkristallen, die in Perlit eingelagert sind und die leicht eine Korngröße von 0,1–0,5 mm bei sehr kohlenstoffarmen Elektrolyteisen erreichen können. In Abb. 1 ist ein solches Ferritgefüge dargestellt, bei welchem drei Ferritkristalle so groß sind, daß sie durch das ganze 0,12 mm dicke Eisenplättchen hindurchgehen. Da die Permeabilität dieser Ferriteinkristalle sehr groß ist und die Permeabilität der umgebenden Perlitkörner weit übertrifft, müssen an den Stellen, an denen die Ferriteinkristalle an die beiden Oberflächen des Plättchens treten, ausgeprägte magnetische Pole entstehen, von denen magnetische Kraftlinien ausgehen, die sich unter Zurückbiegung auf das Plättchen über das weniger permeable Perlitgefüge schließen. Diese magnetischen Pole sind die Stellen an der Oberfläche des Eisenplättchens, an denen sich die oben genannten Rostkrater bilden. Das erdmagnetische Feld, das bei uns unter einem Winkel von etwa 65 Grad von Süden nach Norden einfällt, erzeugt an den oberen Enden der durchgehenden Ferriteinkristalle Südpole, an den unteren Enden Nordpole mit entsprechender Kraftlinienrichtung, wie in Abb. 1 eingezeichnet. Je nach dem metallographischen Gefügebild der betreffenden Eisensorte und je nach der Dicke des rostenden Eisenplättchens wird das Entstehen der magnetischen Pole auf der Oberfläche der Plättchen eintreten oder ausbleiben. Es wurden vergleichsweise Ra-

sierklingen mit sehr kleiner Korngröße in gleicher Weise untersucht, aber keine Rostkrater der beschriebenen Art und Größe festgestellt. Infolge der bei gehärtetem Stahl sehr kleinen Korngröße mit nadeligem Martensitgefüge bilden sich die oben genannten hochpermeablen Ferritkörner, in Perlit eingebettet, nicht aus, und es können deshalb auch keine ausgeprägten magnetischen Pole auf der Plättchenoberfläche entstehen.

Wenn man statt des schwachen induzierenden Erdfeldes durch Anbringung eines kräftigen Stahlmagnetstabes unterhalb des horizontalen Eisenplättchens in diesem ein wesentlich stärkeres Feld induziert, bilden sich merkwürdigerweise bei sonst gleichen Versuchsbedingungen auch keine Rostkrater aus. Anscheinend werden in diesem Fall auch die den Ferriteinkristall umgebenden Perlitkörner so hoch induziert, daß auch in der Umgebung des Rostkraters die magnetischen Kraftlinien in derselben Richtung austreten wie in ihm selbst, so daß eine Rückführung des aus dem Rostkrater austretenden Materials nicht stattfindet.

Wenn man durch eine Anordnung nach Abb. 2 das in der Flüssigkeit befindliche Plättchen durch einen außerhalb des Gefäßes befindlichen kräftigen Hufeisenmagneten von unten der Längsnachmagnetisiert, bleiben ebenfalls die vorher über die ganze untere Plättchenoberfläche verteilten Rostkrater mit umgebenden Rostniederschlag aus, es entsteht jedoch an den Enden des Plättchens, also da, wo die Kraftlinien ein- und austreten, ein starker Rostniederschlag, während in der Mitte das Plättchen blank bleibt. Dies ist ein unmittelbarer Beweis dafür, daß an den Magnetpolen ein stärkeres Rosten eintritt als in der neutralen Mittelzone des Magneten. Dies ist eine Erscheinung, die ich bereits in den eingangs genannten früheren Arbeiten festgestellt habe. Die Abb. 2, 3 und 7 meiner ersten Arbeit von 1921 lassen die

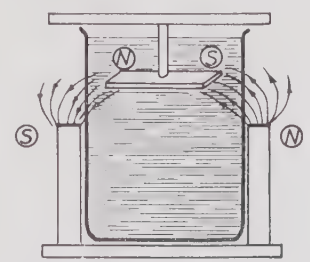


Abb. 2. Anordnung zum Rostversuch mit künstlicher Längsmagnetisierung

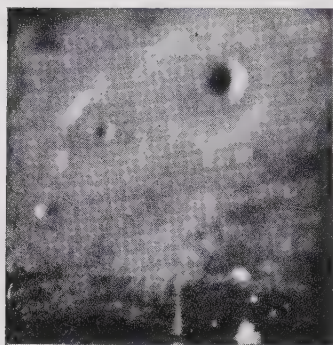


Abb. 3.



Abb. 4.

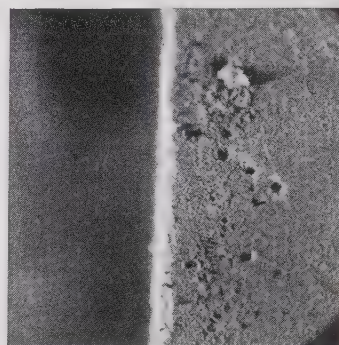


Abb. 5.



Abb. 6.

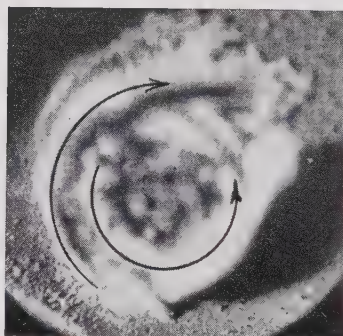


Abb. 7.

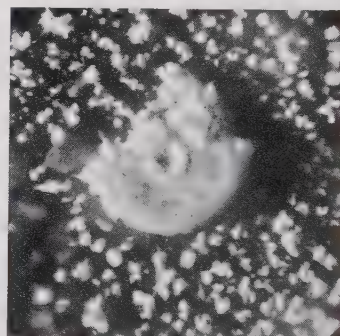


Abb. 8.

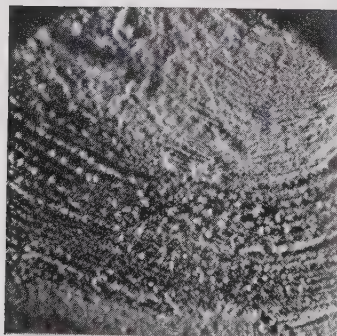


Abb. 9.

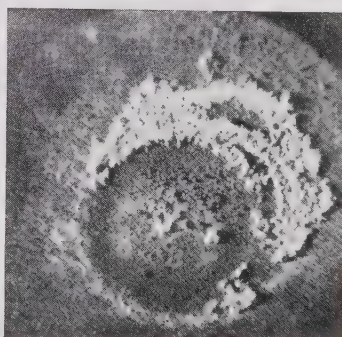


Abb. 10.

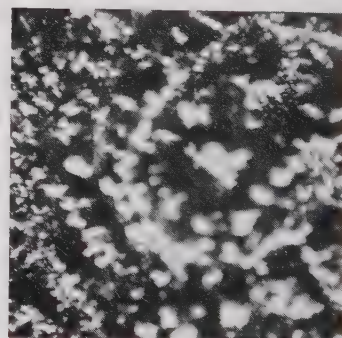


Abb. 11.



Abb. 12.

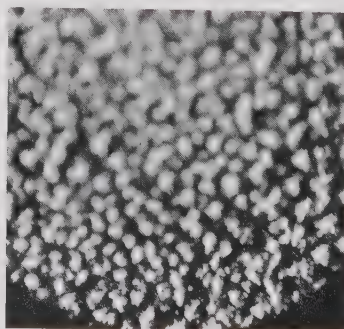


Abb. 13.

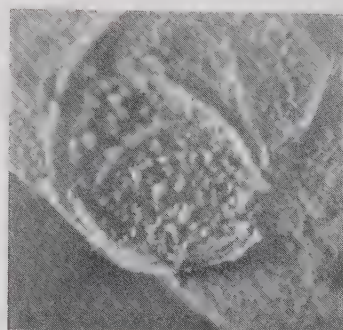


Abb. 14.

Legenden nebenstehend

Häufung der Rostniederschläge an den Enden der magnetischen Eisenstäbchen der Abb. 2 und 3 und an den Enden des stark magnetischen, von mir durch Wechselstromelektrolyse besonders hergestellten Eiseneinkristalls klar erkennen. Auch die dort dargestellten sog. gestielten Tröpfchen wachsen vor allem an den Magnetpolen.

Über die in der mikrophotographischen Tafel aufgenommenen Formen ist im einzelnen in der folgenden Legende zu dieser Tafel berichtet.

3. Legende zur Bildtafel Abb. 3—14

Alle Abbildungen sind in derselben 50fachen Vergrößerung aufgenommen und daher unmittelbar miteinander vergleichbar. Jedes Bildquadrat entspricht 1 mm² der Plättchenoberfläche. Bei allen fällt das Licht unter einem Winkel von 20 Grad von links nach rechts ein. Alle Rostniederschläge sind auf der Unterseite des horizontal aufgehängten Plättchens entstanden, so daß eine Wirkung der Schwerkraft auf die Niederschlagsbildung ausgeschaltet ist. Die Niederschläge können deshalb nur durch magnetische Anziehungskräfte entstanden sein.

Die Abb. 3 und 4 zeigen Rostkrater verschiedener Größe und umgebende gelbe Rostniederschläge, welche die Form konzentrischer Ringgebirge haben. Die Menge der Niederschläge entspricht der Größe der Rostkrater. Die dunklen Stellen sind das unangegriffene blanke Metall.

Die Abb. 5 zeigt das Randgebiet eines Plättchens mit nur sehr geringen Rostniederschlägen. Die punktförmigen Rostkrater liegen daher frei in der blanken Metalloberfläche. Bei solchen Randkratern biegen die magnetischen Kraftlinien vor allem nach der Innenseite des Plättchens um und schlagen den Rost nach dieser Seite nieder.

Die Abb. 6 und 8 zeigen pilz- und scheibenförmige Anhäufungen des Rostniederschlags unmittelbar um die Rostkrater herum. Abb. 7 macht den Eindruck eines Wirbels mit innerem linksgängigen und äußerem rechtsgängigen Teil, anscheinend ein gyromagnetischer Effekt. Diese Formen sind bei der Versuchsanordnung nach Abb. 4 nur an der süd magnetischen Seite, also an der Stelle, wo die Kraftlinien eintreten, entstanden, d. h. süd magnetische Formen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Abb. 9—14 Niederschlagsformen an der nord magnetischen Seite, also an der Stelle, wo die Kraftlinien austreten, d. h. nord magnetische Formen. Das Charakteristische dieser Niederschlagsformen ist die kreis- oder kurvenförmige Ausbreitung der Niederschläge, meist in vielen konzentrisch um die Rostkrater verlaufenden Linien. Bei Abb. 10 ist nur die obere Hälfte des Ringgebirges gelb, die untere Hälfte ist dunkelblaugrün und dürfte die niedrigere Oxydationsstufe Ferro-Ferrihydroxyd sein. Es kommen auch völlig gleichmäßig verteilte Formen, wie in Abb. 13, und beliebig andere Formen, wie in Abb. 12 und 14, vor, die m. E. durch den jeweiligen Kraftlinienverlauf bedingt sind.

4. Theoretische Betrachtungen

Es ist naheliegend, auf Grund der vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnisse die Frage zu stellen, ob das Rosten von

Eisen in reinstem destillierten Wasser an das Vorhandensein von magnetischen Feldern gebunden ist. Die Technik der Eisenwerkstoffe hat diese Frage längst bejaht. In jedem Handbuch der technischen Werkstoffe sind Eisenlegierungen genannt, welche nicht rosten. Das sind die hochprozentigen Chrom - Nickel - Stähle, z. B. der bekannte V2A-Stahl der Kruppwerke, Chromstähle mit 12—18 % Chrom und Manganstähle mit 17—20 % Mangan. Alle diese Stähle rosten nicht und alle diese Stähle zeigen keinen permanenten Magnetismus. Alle übrigen Stähle und Eisensorten rosten und sind praktisch stets etwas magnetisiert.

Es läßt sich aber auch experimentell nachweisen, daß auch alle anderen Eisensorten von weichstem Schmiedeeisen bis zum härtesten Stahl nicht rosten, wenn es gelingt, sie in einen Zustand zu versetzen, in welchem sie keine magnetischen Kraftlinien aussenden.

Entscheidend für diese Frage ist folgender Versuch, der mit der obengenannten Versuchsanordnung vielfach, immer mit demselben Ergebnis durchgeführt wurde. Man hängt das Eisenplättchen in horizontaler oder vertikaler Lage an einen Vibrator, z. B. mit 50 Perioden pro Sekunde, so daß es ganz oder teilweise in das destillierte Wasser eintaucht. Nach 24 Stunden ist das Plättchen noch völlig blank, auch nach einer Versuchsdauer von 7 Tagen, es zeigt sich keine Spur von Rost, auch nicht an den Stellen, an denen das Plättchen aus dem Wasser in die freie Luft herausragt. An diesen Stellen der Wasseroberfläche hat die Luft freien Zutritt zur Oberfläche des Eisenplättchens, so daß man die durch die Vibration bewirkte Entgasung des Wassers jedenfalls für die Stelle, an der das Plättchen aus dem Wasser in die Luft herausragt, für das Nichtrosten des Plättchens nicht als ursächlich ansehen kann. Wenn man nach diesem Versuch dieses selbe Plättchen in demselben Gefäß mit demselben Wasser beläßt, nachdem man den Vibrator abgestellt hat, rostet das Plättchen innerhalb 24 Stunden und zeigt die beschriebenen typischen Rostkrater und Niederschlagsformen. Damit ist erwiesen, daß das durch Vibration entmagnetisierte Plättchen nicht rostet.

Damit erhebt sich die Frage, welche chemisch-physikalischen Ursachen für die Entstehung der Rostkrater, für das Inlösengehen des Eisens an den eng begrenzten Stellen, an denen magnetische

Kraftlinien aus der Eisenoberfläche austreten, maßgebend sind. Man ist nach der elektrolytischen und der Lokalstromtheorie geneigt, diese Ursachen in elektrischen Potentialdifferenzen an verschiedenen Stellen der rostenden Eisenoberfläche zu suchen. Es kann kein Zweifel bestehen, daß solche Potentialunterschiede abhängig von der metallographischen Struktur der jeweilig verwendeten Eisensorte bestehen. Für den hier vorgetragenen Fall des Rostens in reinem destilliertem Wasser ist diese Theorie jedoch unzureichend, weil hier die H^+ -Ionenkonzentration so niedrig ist, daß die starke Rostbildung quantitativ nicht erklärt werden kann. Außerdem widerspricht dieser Theorie auch das Experiment, nach welchem das vibrierende Eisen nicht rostet. Ein elektrischer Potentialunterschied an verschiedenen Stellen der Eisenoberfläche kann durch Vibration nicht verschwinden. Es kann vielmehr durch das Experiment leicht bewiesen werden, daß bei genügend hoher H^+ -Ionenkonzentration das vibrierende Eisenplättchen stärker rostet als das stillstehende. Man muß des-

halb annehmen, daß der magnetische Zustand des an der Rostkraterstelle in Lösung gehenden Eisenmoleküls unmittelbar seine Lösung veranlaßt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß die mitgeteilten experimentellen Ergebnisse wie die daraus gezogenen Folgerungen nur für destilliertes Wasser mit hinreichend niedriger H^+ -Ionenkonzentration gelten. Bei genügend hoher H^+ -Ionenkonzentration wird der Prozeß von dem anderen der chemischen oder elektrolytischen Lösung und Oxydation des Eisens überdeckt und damit unkenntlich gemacht.

Zusammenfassung

Experimentelle Untersuchungen an Eisenblechen bestimmter metallographischer Struktur und Dimension zeigen in destilliertem Wasser charakteristische Formen von Eisenrost, welche auf die Wirkung magnetischer Felder zurückgeführt werden können. Diese Beobachtungen führen zur Aufstellung einer magnetischen Rosttheorie.

Literatur

- 1) Kolloid-Z. 28, 270 (1921); 59, 49 (1932) und 90, 26 (1940).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad, Indien

Herstellung eines reinen hydratisierten Eisenoxysols*)

Von Sita Ram Gupta und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 15. März 1954)

Von verschiedenen Seiten ist die Herstellung hochreiner hydratisierter Eisenoxysole versucht worden.

Neidle und Barab (1) peptisierten das wäßrige Oxyd in 6-n Salzsäure und dialysierten die Lösung heiß. Neurath und Pauli (2) hydrolysierten Eisenchlorid und reinigten es durch Elektrodekantierung. Sorum (3) beschreibt die Darstellung eines sehr reinen Sols und behauptet, daß dessen Salzsäurekonzentration kleiner als $1,69210^{-4}$ g/l sei. Das von Sorum benutzte Verfahren bediente sich auch mit einer geringen Modifikation der heißen Dialyse nach Neidle. Sorum beansprucht, kolloidales Eisenoxyd chlorionenfrees und damit ein sog. „ultimate sol“ hergestellt zu haben. Neurath und Pauli vertreten jedoch die Ansicht, daß ein Sol nach Sorum andere Unreinheiten enthält oder unvollständig dialysiert worden ist. Kürzlich haben Banerji und Ghosh (4) durch Peptisation einer gealterten Probe hydratisierten Eisenoxysols in Salzsäure und anschließender Dialyse ein hinreichend reines Sol hergestellt. Nach Ansicht dieser Autoren kann man durch Peptisation von frisch gefälltem wäßrigen Eisenoxyd kein reines Sol erhalten, weil es eine zu hohe Adsorptionskapazität besitzt.

In unseren früheren Veröffentlichungen haben wir auf die starke Abnahme der Chlorionenassoziation hingewiesen, wenn die Niederschläge mit zunehmenden Alkalimengen aus der gleichen Eisenchloridlösung ausgefällt wurden. Diese Assoziation ist bei der Probe am geringsten, die gerade mit der zur vollständigen Ausfällung des Eisenhydroxids erforderlichen Menge an Alkali hergestellt wurde. Die Assoziation nimmt ebenfalls ab, wenn die Fällung unter sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur durchgeführt wird. Die Chlorionenassoziation bleibt dann aus, wenn der Niederschlag aus einer verdünnten Eisenchloridlösung von 0,05-m gefällt wurde. Unter diesen Gesichtspunkten war zu erwarten, daß eine kolloide EisenoxydLösung dann am reinsten sein muß, wenn sie aus einem Niederschlag hergestellt wurde, der mit der maximal erforderlichen Alkalimenge (nicht mehr als ein Äquivalent) gefällt worden ist. In dieser Richtung sind

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel-Marburg/L.

einige Experimente durchgeführt worden, über die anschließend berichtet wird.

Experimentelles

Drei Proben des Sols wurden wie folgt hergestellt: Je 10, 50 und 80 cm³ einer 0,3-n Natriumhydroxydlösung wurden zu je 100 cm³ 0,1-m Eisenchloridlösung gegeben und mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt (in Jenaer Glasgefäßen). Danach wurden die Proben bis Peptisation des ausgefallenen Niederschlages etwa eine Stunde gerührt. Eine bestimmte Menge des Sols wurde dann in einen Pergamentpapierbeutel gefüllt und in ein 1,5 l Becherglas gesetzt. Das Becherglas war mit destilliertem Wasser soweit gefüllt, daß der Wasserspiegel im Glas mit dem Spiegel des Sols im Beutel übereinstimmte. Die Bechergläser wurden bis zum Rand auf 60° C temperiert. Während der ersten vier Tage wurde das Wasser in den Gläsern in Zeiträumen von zwei Stunden gewechselt, danach viermal täglich. Bei jedem Wasserwechsel wurde der Gang der Dialyse durch eine Chlor- und Eisenbestimmung getestet. Waren schließlich weder Eisen- noch Chlorionen nachweisbar, so wurde die Dialyse nach weiteren 24 Stunden abgebrochen und das Volumen und die Konzentration des einzelnen Sols bestimmt. Die an dem Eisenoxyd assoziierten Chlorionen wurden nach Vollhard bestimmt. Außerdem wurde die Leitfähigkeit und die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. In gleicher Weise sind drei weitere Solproben hergestellt worden, für die der Eisenhydroxydniederschlag bei 90° C gefällt wurde.

Die Bezeichnung der einzelnen Proben in den untenstehenden Tabellen ist folgendermaßen:

Der Niederschlag wurde bei Raumtemperatur gefällt mit

20 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe A
50 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe B
80 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe C

Der Niederschlag wurde bei 90° C gefällt mit

20 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe A'
50 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe B'
80 cm ³ 0,3-n Natriumhydroxydlösung	Probe C'

Diskussion

Bei dem Versuch, reine chlorionenfreie Eisenoxydsole herzustellen, haben die verschiedenen Autoren unterschiedliche Reinheitsgrade erzielt. Die Breite des Schwankungsbereiches für die Werte des Konzentrationsverhältnisses von Eisen- zu Chlorionen, die von den einzelnen Autoren angegeben werden, ist offenbar durch die unterschiedlichen Fällungs- und Dialysebedingungen gegeben. Bisher berücksichtigte niemand, daß die Reinheit eines Eisenoxydsols sehr stark von der zur Fällung des Niederschlages verwendeten Alkalimenge abhängig ist, nicht einmal Sorum, der beansprucht, ein reinstes Sol hergestellt zu haben. Die Tabellen 1 und 2 bestätigen diese Abhängigkeit. So ist z. B. die Probe C 40 mal reiner als die mit der kleineren Alkalimenge hergestellte Probe A. Die Reinheit nimmt weiterhin mit steigender Herstellungstemperatur des Sols zu. Tabelle 2 zeigt, daß die Probe A' zehnmal reiner ist als Probe A und C' die kleinste Chlorionenkonzentration überhaupt aufweist. Letztere konnte nur noch nephelometrisch bestimmt werden. Die Sole büßen also ihre Adsorptionskapazität ein, wenn sie bei höheren Temperaturen hergestellt werden. So ist die Abnahme der Chlorionenassoziation zu erklären.

Sole, die mit steigenden Alkalimengen hergestellt wurden, sind konzentrierter, weil dann hinreichend große Eisenkonzentrationen in Ionenform vorliegen und durch

Tabelle 1

Sol bei Raumtemperatur hergestellt und bei 60° C dialysiert.

Probe	Dialysedauer	Während der Dialyse ersetzt Wasser	Verhältnis von Eisen- zur Chlor-konzentration	pH	Leitfähigkeit in mhos	Eisenkonzentration in g-Atom/Liter Sol
A	4 Tage	16 Liter	1 : 3,5	6,20	$2,805 \times 10^{-5}$	0,0390
B	4 Tage	16 Liter	1 : 15,4	6,25	$2,595 \times 10^{-5}$	0,0455
C	4 Tage	16 Liter	1 : 124,3	7,2	$2,00 \times 10^{-5}$	0,0725

Tabelle 2

Sol bei 90° C hergestellt und bei 60° C dialysiert.

Probe	Dialysedauer	Während der Dialyse ersetzt Wasser	Verhältnis von Eisen- zur Chlor-konzentration	pH	Leitfähigkeit in mhos	Eisenkonzentration in g-Atom/Liter Sol
A'	7 Tage	25 Liter	1 : 40,65	6,3	$1,86 \times 10^{-5}$	0,0455
B'	7 Tage	25 Liter	1 : 124,3	6,3	$1,607 \times 10^{-5}$	0,0840
C'	7 Tage	25 Liter	Weniger Chlor als 10 ⁻⁵ g/l Sol	6,85	$1,2 \times 10^{-5}$	0,525

die Dialyse entfernt werden können. Die Probe *C'* ist jedoch verdünnter, weil sie reiner ist. Die Leitfähigkeiten gehen proportional mit der Reinheit der Sole. Dementsprechend hat z. B. die Probe *C'* die geringste Leitfähigkeit aller untersuchten Sole.

Auffallend ist ferner, daß die Probe *C'* ein p_H von 6,85 und die Probe *C* ein p_H von 7,2 hat, obwohl beide mit derselben Alkalimenge hergestellt wurden. Das ist zwangsläufig entweder dem Umstand zuzuschreiben, daß das bei 90° C hergestellte Sol *C'* in kolloide Mizellen übergeht oder daß Sol *C* bei tieferen Temperaturen gefällt wurde; mit anderen Worten, die Adsorption von Wasserstoffionen ist bei der Probe *C* größer. Mit der Glaselektrode lassen sich die adsorbierten Wasserstoffionenkonzentrationen nicht messen.

Zusammenfassung

Die Reinheit eines Eisenoxydsols ist außer von anderen Faktoren sowohl von der zur Fällung angewendeten Alkalimenge als auch von der Herstellungstemperatur stark abhängig.

Summary

The results in this paper show that, beside other factors effecting the purity of sols the amount of alkali used and the temperature at which sol is prepared, play an important role in determining the purity of hydrated ferric oxide sols.

References

- 1) Neidle and Barab, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1961 (1916).
- 2) Neurath and Pauli, Z. Physikal Chem. **163**, 351 (1933).
- 3) Sorum, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 1263 (1928).
- 4) Banerji and Ghosh, Thesis for the D. Phil. degree University of Allahabad.
- 5) Gupta and Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India **21 A**, 3 (1952).

Aus den Chemischen Laboratorien der Universität Allahabad, Allahabad Indien

Über die Fällung von braunem und gelbem hydratisierten Eisenoxyd*)

Teil V

Die Löslichkeit verschiedener Proben hydratisierten Eisenoxydes in Salzsäure

Von Sita Ram Gupta und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 15. März 1954)

Bekanntlich beeinflussen die Fällungsbedingungen sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften hydratisierter Oxyde stark. Als erster beobachtete Muck 1887 (1), daß zwei verschiedene Fällungsmethoden zu Hydraten gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Eigenschaften führen. Kürzlich haben Ghosh und Mitarbeiter (2) auf die Rolle der zur Fällung wäßriger Oxyde verwendeten Alkalimengen hingewiesen. Sie untersuchten die Löslichkeit von Nickelhydroxyd (3) in Ammoniumhydroxyd. Diese Löslichkeit hängt stärker von dem amphoteren Charakter des Oxydes ab, der wiederum von den Fällungsbedingungen abhängig ist, als von der Teilchengröße.

Ähnlich ist nach Hayek (4) die Löslichkeit verschiedener Metallhydroxyde in Säuren offensichtlich unabhängig von der Azidität der Lösung. Vielmehr wird die Löslichkeit von dem amphoteren Zustand des Hydroxydes bestimmt.

Hier wurde die Löslichkeit verschiedener Proben gelben und braunen hydratisierten Eisenoxydes (Probate wie in (8)) untersucht, ebenso der Alterungseinfluß auf die Löslichkeit.

Experimentelles

Die Herstellung verschiedener reiner Proben hydratisierten Eisenoxydes geschah auf folgende Weise:

Je 200 ccm einer 0,5-m-Kaliumsulfatlösung und 100 ccm einer 0,3-n-Natriumhydroxydlösung wurden gemischt und mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt (in Winchester-bottles aus Neutralglas). Diese Lösungen wurden in einem Thermostaten auf 35° C temperiert und mit je 1 Liter frisch bereiteter 0,1-m-Eisenchloridlösung versetzt. Danach wurde jede Probe auf drei Liter aufgefüllt, gut geschüttelt und zum Absetzen des Niederschlages für 1 oder 2 Minuten stehen gelassen. Danach erfolgte die rasche Filtration durch einen Büchner-Trichter mit zwei Filtrierpapieren (Whatman filter paper No. 42). Das klare Filtrat wurde wieder bis zur vollständigen Abscheidung des gelben Niederschlages auf 35° C gehalten. Nach erneuter Filtration wurde der gelbe Niederschlag bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen, um die Sulfat-, Chlor- und Eisenionen zu entfernen. Dieser Niederschlag wird mit I-Y bezeichnet.

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel-Marburg/L.

In derselben Weise wurde mit 400 ccm der 0,3-n-Natriumhydroxydlösung ein brauner und ein gelber Niederschlag erzeugt (Probe 4-B und 4-Y). Durch Reaktion äquivalenter Eisenchlorid- und Alkalimengen wurde ein gut bekanntes braunes, hydratisiertes Eisenoxyd hergestellt (Probe B-Eq). Die nachstehende Zusammenstellung gibt eine kurze Übersicht über die einzelnen Proben.

Zusammenstellung

Probe	Farbe	0,1-m- FeCl ₃	Menge der 0,3-n- NaOH	0,5-m- K ₂ SO ₄	Wasser
1-Y	gelb	1000 ccm	100 ccm	200 ccm	700 ccm
4-B	braun	1000 ccm	400 ccm	200 ccm	400 ccm
4-Y	gelb	1000 ccm	400 ccm	200 ccm	400 ccm
B-Eq	braun	1000 ccm	1000 ccm	—	—

Die Löslichkeit der Proben verschiedenen Alterungszustandes wurde wie folgt ermittelt:

Bekannte Mengen von 4—5-n-Salzsäure wurden in 100-ccm-Flaschen mit etwas Wasser und den Suspensionen der Niederschläge zusammengegeben und geschüttelt. Dabei sorgte man möglichst weitgehend dafür, daß lokale Lösungsvorgänge während des Zusammengebens unterblieben. Erfahrungsgemäß erfolgte die Mischung so, daß in jedem Falle eine genügend große Menge ungelösten Eisenoxyses zurückblieb. Nach der vollständigen Gleichgewichtseinstellung wurde eine bestimmte Menge der Lösung zentrifugiert und der Eisengehalt in der klaren Flüssigkeit nach der üblichen volumetrischen Methode bestimmt.

Tabelle 1

Löslichkeit der Probe B-Eq in Salzsäure bei 28° C (Raumtemperatur)

Zeit der Alterung	Salzsäure in gM	Menge des gelösten Eisens in g-Atom/l	Bemerkungen
24 Stunden	1,350	—	Vollständige Auflösung kein Rückstand
	0,900	—	dto.
	0,675	0,0910	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
	0,450 0,225	0,0690 0,0690	Stark peptisierter Niederschlag
6 Tage	0,900	0,1190	Klare Lösung mit
	0,675	0,1120	etwas ungelöstem
	0,450	0,0990	Niederschlag
	0,225 0,090	— —	Stark peptisierter Niederschlag
20 Tage	0,900	0,0334	Klare Lösung mit
	0,675	0,0134	etwas ungelöstem
	0,450	0,0114	Niederschlag
	0,225 0,090	— —	Stark peptisierter Niederschlag
40 Tage	0,900	0,0170	
	0,675	0,0100	
	0,450	0,0970	
	0,225 0,090	— —	Stark peptisierter Niederschlag

Probe B-Eq ist in frischem Zustand sehr gut in der Salzsäure löslich. In kleineren Säurekonzentrationen bildete sich jedoch durch Peptisation ein stabiles Kolloid. Diese Eigenschaft bleibt auch noch nach 40 Tagen erhalten. Bei dieser Probe ist der Alterungsvorgang stark ausgeprägt.

Tabelle 2

Löslichkeit der Probe 1-Y in Salzsäure bei 28° C (Raumtemperatur)

Zeit der Alterung	Salzsäure in gM	Menge des gelösten Eisens in g-Atom/l	Bemerkungen
24 Stunden	1,300 0,900 0,675	0,1860 0,0500 0,0250	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag. Menge des Ungelösten war sehr klein
	0,450 0,225	0,0142 0,0140	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
20 Tage	0,900 0,675 0,450 0,225 0,090	0,0415 0,0255 0,0142 0,0072 0,0027	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
40 Tage	0,900 0,675 0,450 0,225 0,090	0,0350 0,0200 0,0120 0,0060 0,0035	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag

Probe 1-Y ist in Salzsäure nur sehr wenig löslich. Die Änderung der Löslichkeit mit dem Alter des Niederschlages ist nicht sehr ausgeprägt. Zum Unterschied zur Probe B-Eq wird der Niederschlag 1-Y nicht von der Salzsäure peptisiert.

Tabelle 3

Löslichkeit der Probe 4-Y in Salzsäure bei 28° C (Raumtemperatur)

Zeit der Alterung	Salzsäure in gH	Menge des gelösten Eisens in g-Atom/l	Bemerkungen
24 Stunden	0,900 0,675 0,450 0,225 0,090	0,1030 0,0920 0,0350 0,0294 0,0130	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
7 Tage	0,900 0,675 0,450 0,225 0,090	0,0800 0,0635 0,0370 0,0230 0,0100	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
20 Tage	0,900 0,675 0,450 0,225 0,090	0,0662 0,0450 0,0142 0,0097 0,0060	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag

Die Probe 4-Y ist nicht so stark löslich wie B-Eq, aber löslicher als 1-Y. Im Vergleich zum Niederschlag 1-Y ist der Alterungseffekt hier ausgeprägter.

Tabelle 4

Löslichkeit der Probe 4-B in Salzsäure bei 28° C
(Raumtemperatur)

Zeit der Alterung	Salzsäure in gM	Menge des gelösten Eisens in g-Atom/l	Bemerkungen
24 Stunden	0,900	0,1210	Die Menge des Unge- löstes ist sehr klein Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
	0,675	0,1070	
	0,450	0,0300	
	0,255	0,0740	
	0,090	0,0230	
7 Tage	0,900	0,1100	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag Wenig peptisierter Niederschlag
	0,675	0,1100	
	0,450	0,0510	
	0,255	0,0296	
	0,090	0,0164	
20 Tage	0,900	0,0527	Klare Lösung mit etwas ungelöstem Niederschlag
	0,675	0,0372	
	0,450	0,0350	
	0,255	0,222	
	0,090	0,0090	

Die braune Probe 4-B hat dieselbe Teilchengröße wie die Probe B-Eq, aber eine geringere Löslichkeit in Salzsäure. Die Alterung des Niederschlages bleibt ohne meßbaren Einfluß auf die Löslichkeit. Peptisation findet nicht statt.

Diskussion

Die vorstehenden Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Tommasi (5), Welo und Baudish (6) und Weiser (7) überein. Danach ist das gelbe wäßrige Eisenoxyd, das als $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bekannt ist, in Säuren sehr wenig löslich. Interessanterweise zeigt der braune Niederschlag 4-B ebenfalls nur geringe Löslichkeit. Für die Löslichkeitseigenschaften der untersuchten Proben ergibt sich folgende Reihe:



Der Alterungseinfluß auf die Löslichkeit zeigt dieselbe Reihenfolge. Die Löslichkeit

der verschiedenen Proben steigt also, wenn sie mit zunehmenden Alkalimengen gefällt wurden. Je größer die Löslichkeit eines frisch gefällten Niederschlages ist, um so ausgeprägter ist der Alterungseinfluß.

Bezeichnend ist weiterhin die starke Differenz der Löslichkeit von Probe 4-B und der von 4-Y, obwohl beide Niederschläge unter ähnlichen Bedingungen hergestellt worden sind. Jedoch wurde der Niederschlag 4-B momentan gefällt, während 4-Y sich langsam abschied. Diese Differenz könnte man den unterschiedlichen Teilchengrößen beider Proben zuschreiben. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Probe 4-B im Vergleich zu B-Eq weitgehend unlöslich ist. Daher scheint gerade in diesem Falle die Wasserstoffionenkonzentration des Fällungsmediums eine einflußreiche Rolle auf die Löslichkeitseigenschaften des Niederschlages zu spielen. Beide Proben, 4-B und B-Eq, wurden momentan ausgefällt, 4-B in einem Medium von p_H 3 und B-Eq in einem von p_H 7.

Es sei noch auf die Übereinstimmung zwischen den Löslichkeiten der verschiedenen Proben und ihren Adsorptionskapazitäten (siehe frühere Mitteilungen (8), Adsorption arseniger Säure) hingewiesen. Daher ist wohl die Löslichkeit der Niederschläge, die von deren Affinität zu den Säuren abhängt, eng mit der Adsorptionskapazität verknüpft.

Literatur

- 1) Muck, Z. Chem. **2**, **4**, 41 (1868), Jahresber. 287 (1887).
- 2a) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951); Proc. Nat., Acad. Sci., India, **19 A**, 167 (1950); **20 A**, 42 (1951).
- 2b) Gupta und Ghosh, Kolloid-Z. **132**, 141 (1953).
- 2c) Mehrotra und Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **15 A**, 161 (1946).
- 3) Shaw und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 679 (1950); **15 A**, 161 (1946).
- 4) Hayek, Z. anorg. Chem. **219**, 296 (1934).
- 5) Tommasi, Bull. Soc. Chim. (2) **38**, 152 (1882).
- 6) Welo und Baudish, Chem. Rev. **15**, 59 (1934).
- 7) Weiser, Anorg. Colloid. Chem. **2**, 39 (1935).
- 8) Gupta und Ghosh, Kolloid-Z. **132**, 141 (1953).

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumsysteme von Membranfiltern

Von Hans Spandau und Ursula-Else Zapp

Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von K. H. Maier und H. Beutelspacher (1)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1954)

In der gleichlautenden Veröffentlichung von K. H. Maier und H. Beutelspacher (1) sind versehentlich (2) zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schnitten präparierter Membranfilter (Abb. 17 und 18 auf S. 24 daselbst) wiedergegeben, die einer Untersuchung entstammen, welche wir zur Strukturaufklärung der Membranfilter und Cellafilter Ende 1952 durchgeführt haben, jedoch vor dem völligen Abschluß aus äußeren Gründen unterbrechen mußten. Infolge Verwechslung der Bilder entspricht der Begleittext zu den Abb. 17 und 18 hinsichtlich der Präparation der Membranen nicht den Tatsachen; denn die den betreffenden Aufnahmen zugrunde liegenden, von uns hergestellten Präparate sind nicht durch Filtration von Suspensionen, sondern durch Fällung von Niederschlägen im Inneren des Kapillarsystems gewonnen worden. Im folgenden soll daher in Ergänzung zu der Arbeit von Maier und Beutelspacher die von uns angewandte Methodik kurz besprochen werden, zumal da wir glauben, damit einen neuen und erfolgversprechenden Weg für die Strukturuntersuchung von Membranen einschlagen zu haben.

Wir hatten uns seinerzeit das Ziel gesetzt, den inneren Aufbau der Membranfilter und der Cellafilter im Zustand der Quellung in verschiedenen Solventien dadurch aufzuklären, daß wir in ihren Hohlräumen Niederschläge erzeugten und die so präparierten Filter in Form von Dünnschnitten elektronenmikroskopisch untersuchten. Auf diese Weise sollte die Struktur der Membranen fixiert werden, wie sie im feuchten Zustand in Wasser bzw. anderen Flüssigkeiten jeweils vorliegt, und somit eine evtl. Veränderung des Hohlraumsystems bei der Herstellung der Mikrotomschnitte, bei der Trocknung und bei der Aufnahme verhindert werden. Dieses Verfahren zur Untersuchung der Membranen hielten wir deswegen für vorteilhaft, weil es auf diese Weise gelingen sollte, die Struktur der Filter im gequollenen Zustand, in dem sie für die meisten Verwendungszwecke — Filtration, Dialyse,

Osmose, Elektrodialyse und Elektroosmose — vorliegen, direkt zu erfassen. Demgegenüber dürften die bisher angewandten Techniken stets nur die Struktur der trockenen Membran aufzeigen, sei es nun, daß es sich um Schnitte unpräparierter Membranen, um nach dem Schneiden durch Aufdampfen hergestellte Präparate oder auch um Oberflächen-Abdrucke handelt.

Die Fällung der schwerlöslichen Niederschläge — im vorliegenden Fall von Calciumoxalat-Monohydrat — im Inneren der Membran erreichten wir dadurch, daß wir die beiden Ionenarten (Ca^{2+} und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) von beiden Membranseiten aus gegeneinander in das Kapillarsystem hineindiffundieren ließen (vgl. die in Abb. 1 wiedergegebene Skizze). Dieser Prozeß der Gegendiffusion kam zum Stillstand, wenn sämtliche Hohlräume des Filters in einer bestimmten Zone durch den ausgefallenen Niederschlag vollständig ausgefüllt und verstopft waren. Die Membranen konnten danach noch tagelang mit den beiden Lösungen in Berührung bleiben, ohne daß eine Fällung außerhalb der Membran entstand. Die Verstopfung der Poren war vollständig, wie Dialyseversuche mit derartig präparierten Filtern zeigten: Sie waren z. B. für Chlorionen völlig undurchlässig geworden. Der so erzeugte Niederschlag füllt aber das Hohlraumsystem nicht über den

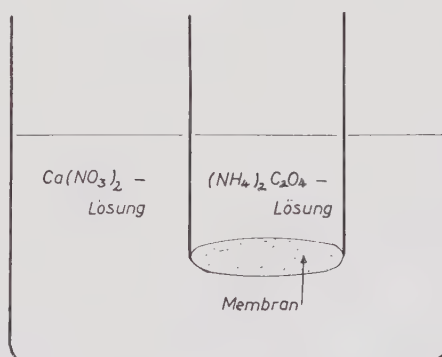


Abb. 1. Anordnung zur Fällung von CaC_2O_4 im Hohlraumsystem der Membran

gesamten Filterquerschnitt aus, sondern nur in einer gewissen, relativ schmalen Zone im Inneren, die etwa parallel zur Filteroberfläche verlaufen dürfte, eben dort, wo die von der Oberfläche aus gegeneinander diffundierenden beiden Ionenarten aufeinander treffen. Da kein hydrostatischer Druck vorhanden ist, wird der Niederschlag am Entstehungsort in den Hohlräumen festgehalten.

Nach dieser Methode haben wir bisher ausschließlich Membranfilter der Stufe „fein“ mit einer Durchlaufzeit von 100 sec (3) nach beendeter Quellung in Wasser präpariert. Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden sowohl Horizontal- als auch Vertikalschnitte der präparierten Filter hergestellt. Dazu wurden entsprechende Stücke, für die Vertikalschnitte schmale aufgerollte Streifen, vereist und unter thermischer Ausdehnung mit einem Ultra-Mikrotom der Fa. Sartoriuswerke AG., Göttingen, geschnitten.

Bei den in der Arbeit von Maier und Beutelspacher wiedergegebenen Abb. 17 und 18 handelt es sich um Teilausschnitte von Vertikalschnitten aus der Fällungszone des Membranfilters. Die in den Hohlräumen befindlichen Teilchen sind also an diesen Stellen ausgefällt. Infolgedessen besteht — im Gegensatz zu Filtrationsversuchen von Suspensionen oder kolloiden Lösungen durch Membranen — kein Zusammenhang zwischen der Größe der Einzelteilchen der Fällung und den Dimensionen des Hohlraumsystems. Vielmehr lassen sich Rückschlüsse auf den Porenquerschnitt der gequollenen Membran nur aus der Gesamtheit aller Teilchen in der vollständig verstopften Pore ziehen. Diese Möglichkeit ist in Abb. 17 und 18 nicht gegeben. Daß hier die Hohlräume nicht vollständig mit dem Niederschlag ausgefüllt sind, kann zweierlei Ursache haben: Entweder können beim Schneiden und Trocknen des Objektes einzelne Oxalat-Kristalle herausgefallen sein, oder der betreffende Bildausschnitt kann gerade eine Randpartie der Fällungszone erfaßt haben.

Die unerwartete, meist kugelförmige Gestalt der Teilchen des Niederschlages ist auf eine zumindest partielle Zersetzung des Calciumoxalats in Richtung auf Calciumcarbonat bzw. Calciumoxyd unter der Einwirkung der Elektronenstrahlung zurückzuführen. Das gleiche Aussehen zeigt auch unter denselben Bedingungen gefälltes und getrocknetes Calciumoxalat im elektro-

nenoptischen Bild (vgl. Abb. 2). Zur Vermeidung einer derartigen Zersetzung wie auch zur Erzielung eines stärkeren Kontrastes gegenüber der Gerüstsubstanz der Membran wäre eine Verstopfung der Poren mit beispielsweise Bariumsulfat oder Silberchlorid anstelle von Calciumoxalat sicher geeigneter.

Zur Ergänzung seien noch zwei weitere derartige elektronenmikroskopische Aufnahmen wiedergegeben und kurz besprochen. Abb. 3 ist ein Horizontalschnitt durch die Fällungszone eines präparierten Membranfilters. Die Verstopfung der Hohlräume mit Calciumoxalat ist zwar keine

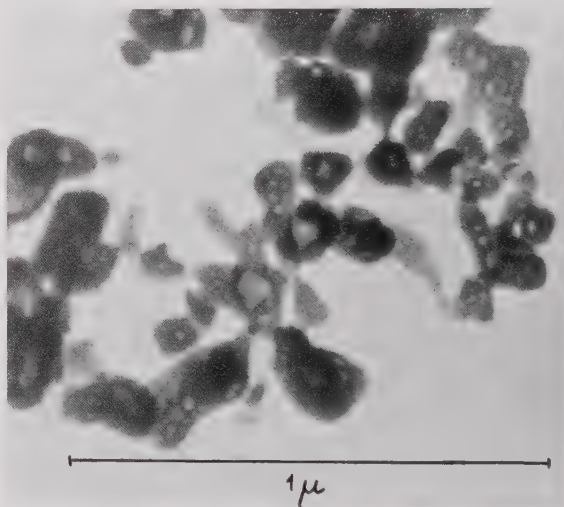


Abb. 2. Fällung von Calciumoxalat-Monohydrat nach längerer Einwirkung der Elektronenstrahlen

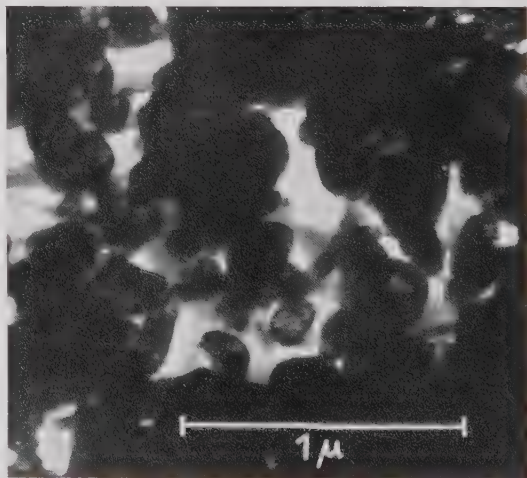


Abb. 3. Horizontalschnitt durch Membranfilter „fein“ in der Fällungszone

vollständige, dies Bild wurde aber aus dem Grunde ausgewählt, weil es neben den zahlreichen Teilchen der Fällung auch noch die charakteristischen Streben in den Hohlräumen gut erkennen läßt. Dies beweist, daß weder durch die Erzeugung des Niederschlages noch durch die Präparation des Schnittes eine wesentliche Veränderung der Membranstruktur eingetreten sein dürfte. Der Durchmesser der Einzelteilchen der Fällung variiert zwischen etwa 50 und 300 m μ . Bei Abb. 4 handelt es sich um einen Schnitt senkrecht zur Membranoberfläche, und zwar wieder um einen Ausschnitt aus der Fällungszone. Man blickt hier in ein Porenstück hinein, das an einigen Stellen vollständig mit Calciumoxalat ausgefüllt ist.

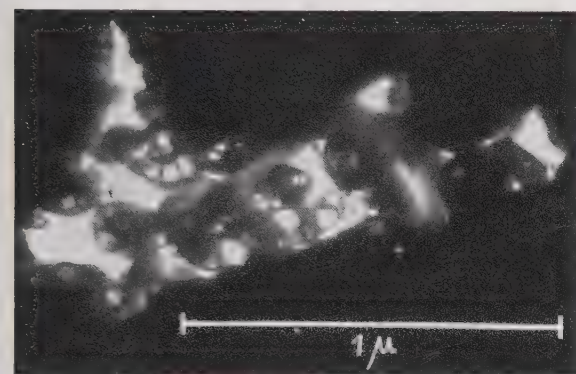


Abb. 4. Vertikalschnitt durch Membranfilter „fein“ — Teil der Fällungszone

Das eigentliche Ziel der Arbeit ist noch nicht erreicht, da wegen der Zersetzung des Calciumoxalats unter der Einwirkung des Elektronenstrahls keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Hohlraumquerschnitte gezogen werden können. Die Untersuchungen werden aber in Kürze mit geeigneteren Fällungsmitteln wieder aufgenommen, vor allem, um auf diese Weise die Frage zu klären, ob und inwieweit die verschiedenen Quellungsmittel die Struktur insbesondere von Cellafiltern beeinflussen und verändern.

Wir danken Herrn Dr. Beutelspacher für die Anfertigung der Schnitte und der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Herrn Professor Dr. Flaig für die Zurverfügungstellung des Elektronenmikroskops und des Ultra-Mikrotoms, beide im Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode.

Zusammenfassung

Es wird über eine neue Methode zur Bestimmung der Hohlraum-Dimensionen von Membranfiltern im Zustand der Quellung berichtet. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß im Innern des Hohlraumsystems einer gequollenen Membran mittels Gegendiffusion schwerlösliche Niederschläge von z. B. Calciumoxalat, Bariumsulfat oder Silberchlorid, welche die Hohlräume vollständig ausfüllen und die Struktur der gequollenen Membran fixieren, erzeugt und die derart präparierten Filter in Form von Ultramikrotomschnitten elektronenmikroskopisch untersucht werden.

Literatur

- 1) Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).
- 2) vgl. nachstehende Berichtigung von K. H. Maier u. H. Beutelspacher.
- 3) Hersteller: Membranfilter-Gesellschaft Göttingen.

Berichtigung

Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumssysteme von Membranfiltern

Von Karl-Heinrich Maier und Hans Beutelspacher
Kolloid-Z. **135**, 10 (1954)

Die Aufnahmen 17 und 18 auf S. 24 daselbst entstammen einer Gemeinschaftsarbeit mit Herrn Dozent Dr. H. Spandau. Sie sind aus Versehen in die obige Arbeit gekommen und durch folgende Abbildungen zu ersetzen.

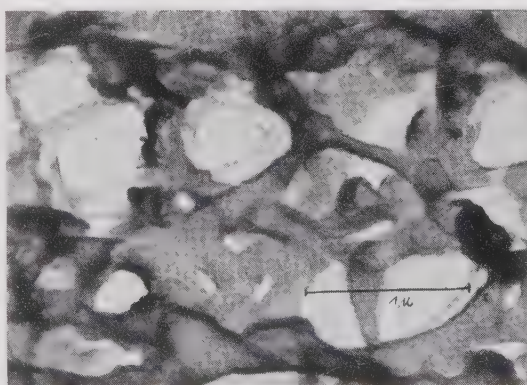
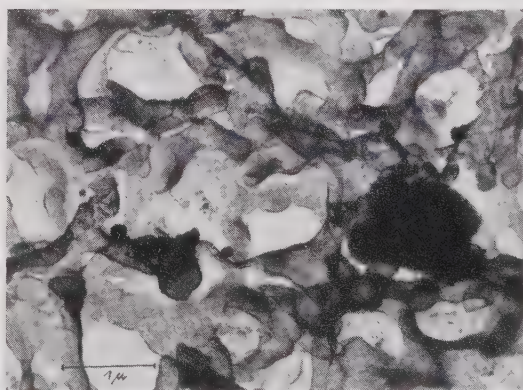


Abb. 17 und 18. Im Filtrationsprozeß abgeschiedene Teilchen (Aluminium-Abdruck).

*Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode
(Direktor: Prof. Dr. W. Flaig)*

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Filtrationsmechanismus der Membranfilter

Von H. Beutelspacher

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1954)

Durch die Entwicklung der Präparations- und Mikrotomtechnik war es in letzter Zeit ermöglicht, elektronenmikroskopische Un-

tersuchungen über die Struktur von Membranfiltern durchzuführen (1, 2, 3, 4). In der Veröffentlichung von K.-H. Maier und

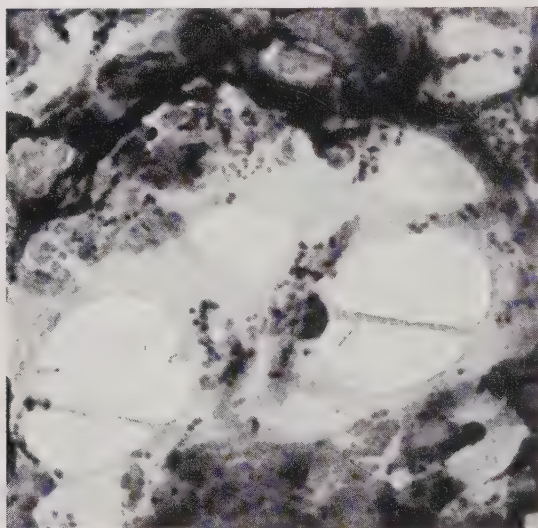


Abb. 1. Oberseite des Membranfilters nach der Ultrafiltration von 10 cm eines blauen Goldsols (Vergr. 1:63000)

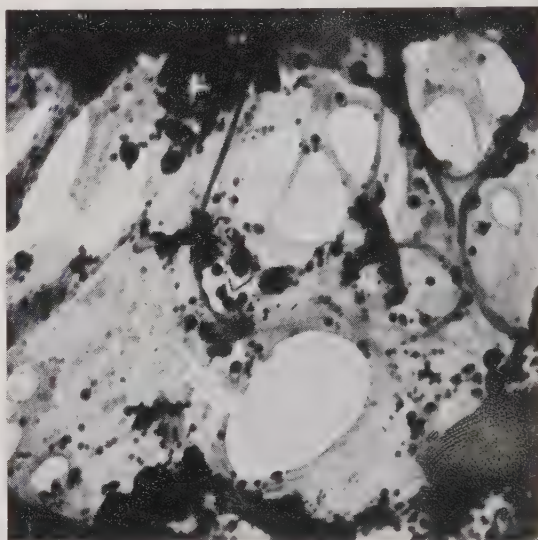


Abb. 3. Unterseite des Membranfilters nach der Ultrafiltration von 10 cm eines polydispersen Silbersols (Vergr. 1:36000)

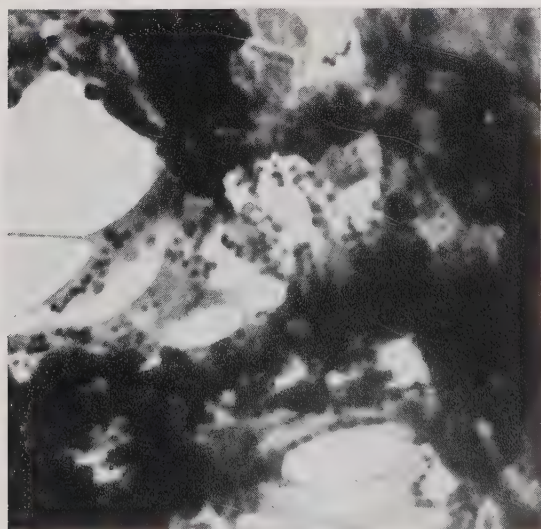


Abb. 2. Oberseite des Membranfilters nach dem fünfmaligen Durchsaugen des Ultrafiltrats vom blauen Goldsol (Vergr. 1:78000)

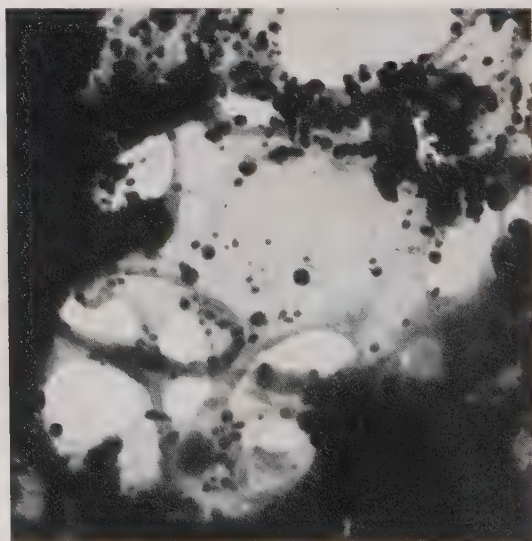


Abb. 4. Unterseite des Membranfilters nach der Ultrafiltration von 20 cm eines polydispersen Silbersols (Vergr. 1:54000)

H. Beutelspacher (3) wird die Filtrationswirkung der Membranfilter bei grob-dispersen Teilchen kurz diskutiert und darauf hingewiesen, daß diese in den Durchlässen der Vakuolen mechanisch ausgesiebt werden.

Um die Frage der Ultrafiltration von Teilchen zu klären, die wesentlich kleiner als die Durchlässe der Hohlraumsysteme der Membranfilter sind, wurden Gold- und Silbersole durch Membranen verschiedener „Porengröße“ filtriert. Nach der Ultrafiltration wurden die Filter bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Ober- bzw. Unterseite der Membranen wurde erst mit Platin schräg, dann mit Aluminium senkrecht bedampft. Nachdem die aufgedampfte Metallschicht durch Gelatine stabilisiert war, wurde bei Zimmertemperatur der Filter in Methylacetat vom Abdruck gelöst. Nach dem Lösen der Gelatineschicht in heißem Wasser konnten die Metallabdrücke gewaschen, getrocknet und im Elektronenmikroskop untersucht werden.

Abb. 1 zeigt den Abdruck von der Oberseite eines Membranfilters der Mittelstufe Nr. 15 von der Membran-Filter-Gesellschaft in Göttingen, durch das 10 ccm eines blauen Goldsols langsam durchgesaugt wurden. Obwohl die Vakuolendurchlässe so groß waren, daß alle Teilchen sie passieren konnten, zeigte das Ultrafiltrat eine Abnahme der Farbintensität des Sols. Die Aufnahme veranschaulicht, wie die Goldteilchen von der schalenförmigen Haut der Vakuolen beim Durchfluß zurückgehalten werden. Die Abbildung zeigt, daß man bei der Filtrationswirkung nicht nur die sogenannte „Porengröße“ berücksichtigen muß, sondern auch die Form, Größe der Vakuolen und deren Streben spielen dabei eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Abb. 2 veranschaulicht die Oberseite derselben Membran, nachdem das Ultrafiltrat fünfmal nacheinander durchgesaugt wurde. Die Membran zeigt eine wesentlich stärkere Anreicherung an Goldteilchen auf den Streben der Vakuolendurchlässe. Wie aus dem mittleren Teil der Abbildung zu sehen ist, ballen sich die Teilchen bei entsprechender Anhäufung zusammen und

werden von den Streben gehalten bzw. führen zu einer teilweisen Durchlaßsperre bei kleineren Vakuolen und Durchbrüchen (im Bild unten links und rechts).

Die Kolloide werden nicht nur von den Vakuolen der oberen Filterschicht zurückgehalten, sondern diese Wirkung erstreckt sich auf die gesamte Filtertiefe, wie dies der Abdruck der unteren Seite nach der Filtration von polydispersem Silbersol durch ein Membranfilter Nr. 5 zeigt. Die Teilchen des Sols liegen auch hier wieder auf den Vakuolenwänden (Abb. 3).

Abb. 4 zeigt denselben Filter, nachdem die doppelte Menge des Silbersols durchgesaugt wurde. Eine stärkere Anhäufung und Zusammenballung der Kristallite hat stattgefunden, die sich auf die Durchbrüche der Vakuolen ausdehnt und so die mechanische Siebung der Teilchen solange begünstigt, bis dann eine allmähliche Verstopfung der Durchlässe erfolgt.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. W. Flaig für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und Herrn R. Kurz für die Hilfe bei der Präparation.

Zusammenfassung

Um den Filtrationsmechanismus der Membranfilter zu klären, wurden Gold- und Silbersole durch Filter verschiedener „Porengröße“ gesaugt. Von beiden Seiten der Membranen wurden nach der Filtration Platin-Aluminium-Abdrücke hergestellt und im Elektronenmikroskop untersucht. Die Kolloide werden zuerst von der schalenförmigen Haut und den Streben der Hohlraumsysteme zurückgehalten. Mit zunehmender Filtrationsmenge ballen sich die Teilchen zusammen und begünstigen die mechanische Aussiebung solange, bis es zu einer Verstopfung der Durchlässe kommt, die von der Art der Streben und der Vakuolengröße abhängt.

Literatur

- 1) Beutelspacher, H., Übersicht, 4, 145 (Hannover 1953).
- 2) Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Naturwissensch. 40, 605 (1953).
- 3) Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Kolloid-Z. 135, 10 (1954).
- 4) Helmke, J. G., Kolloid-Z. 135, 29 (1954).

Zur Elektroosmose im Wechselfeld V.

Von Z. László (Budapest, Ungarn)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1954)

Zu den mit einigen tausend Volt Wechselspannung bzw. mit einigen hundert Volt Gleichspannung ausgeführten Versuchen wurde die in einer früheren Arbeit (1) ausführlich beschriebene Anordnung unverändert benutzt. Als Versuchsflüssigkeiten dienten frisch destilliertes Azeton, Methyl- und Äthylalkohol, deren Leitfähigkeit — wenn nötig — durch Auflösen von KJ verändert wurde. Die Schenkel des Gefäßes wurden während aller Versuche, auch bei den Gleichstromelektroosmosen, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt.

A. In Abb. 1 sind unsere Versuchsergebnisse im Falle von Wechselstromelektroosmose mit dem Flüssigkeitspaar Äthylalkohol/Methylalkohol eingetragen. Die Flüssigkeiten wurden vor der Messung sorgfältig destilliert. Die Wechselspannung betrug 3500 V, die Diaphragmen waren Jenaer-Glas-Filter Nr. „G 2, G 3, G 4“. Bei diesen Versuchen haben wir die Flüssigkeiten in dem einen Schenkel des Gefäßes emporsteigen bzw. in dem anderen sinken lassen. In der Figur haben wir die Niveauunterschiede aufwärts eingetragen, wenn der Methylalkohol, abwärts eingetragen, der Äthylalkohol emporgestiegen ist.

Im Falle von Gleichstromelektroosmose steigt bei allen vier Filtersorten die den negativen Pol umgebende Flüssigkeit empor, und die Strömungsgeschwindigkeit des Äthylalkohols ist in Bezug auf die des Methylalkohols in allen Fällen größer, wie umgekehrt.

B. Unter Benutzung eines Jenaer Glasfilters „G5“ konnten wir im Falle des Flüssigkeitspaares Äthylalkohol-Benzylalkohol bei Wechselspannung unter Einwirkung einer Feldstärke von 3500 V/cm keine Niveauveränderung beobachten. Die Messdauer betrug 4 Stunden. Zur Abschätzung, ob innerhalb dieser Zeit trotz der kleineren Porendurchmesser eine Niveauveränderung zu erwarten wäre, verfahren wir folgendermaßen: Wir haben im Falle der Diaphragmen „G4“ und „G5“ bei Gleichspannung unter Einwirkung einer Feldstärke von 300 V/cm den bei diesem Flüssigkeitspaare innerhalb einer Minute auftretenden Niveauunterschied beobachtet, wobei der negative Pol die in Äthylalkohol tauchende Elektrode war. Wir haben bei diesem Flüssigkeitspaare den im Falle von Diaphragmen „G4“ bei Wechselspannung unter Einwirkung einer Feldstärke von 3500 V/cm innerhalb einer Minute auftretenden Niveauunterschied gemessen. (Die emporsteigende Flüssigkeit war in diesem Falle der Äthylalkohol.) Die Gefäßabmessungen waren bei der Verwendung der zweierlei Filter dieselben geblieben. Aus dem Verhältnis dieser Niveauunterschiede berechnet sich im Falle von Diaphragmen „G5“ der innerhalb 4 Stunden zu erwartende Niveauunterschied zu 36 mm.

Im Falle des Flüssigkeitspaares Äthylalkohol-Azeton ergab sich nach einer Beobachtung von 4 Stunden bei Wechselspannung unter Einwirkung von 3000 V/cm Feldstärke ein Niveauunterschied von 5 mm, falls die Leitfähigkeit des Äthylalkohols groß im Verhältnis zu der des Azetons ist. Auf Grund einer der obigen

ähnlichen Abschätzung wäre ein Niveauunterschied von 40 mm zu erwarten gewesen.

C. Ein Diaphragma aus Jenaer-Glas-Filter „G4“ benutzend, wurde im Wechselfeld der elektroosmotische Druck als Funktion des spezifischen Widerstandes des Azetons bei den Flüssigkeitspaaren Methylalkohol/Azeton und Äthylalkohol/Azeton gemessen. Der spezifische Widerstand des Azetons wurde durch Auflösen von KJ verändert. Der spezifische Widerstand des verwendeten Methylalkohols betrug $0,18 \text{ M}\Omega/\text{cm}^3$, der des Äthylalkohols $0,48 \text{ M}\Omega/\text{cm}^3$. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 zusammengefaßt. Die Abszissen bedeuten die Veränderung des spezifischen Widerstandes des Azetons in $\text{M}\Omega/\text{cm}^3$. Im Punkt „A“ der Abszissen sind die spezifischen Widerstände der beiden Flüssigkeiten gleich. Auf der Ordinate wurden die Werte des elektroosmotischen Druckes in cm Alkoholsäule aufgetragen. Aufwärts aufgetragen befinden sich die Druckwerte der emporsteigenden Alkohole, abwärts die des sich emporhebenden Azetons.

Die Abbildungen beweisen, daß die Ionen bei der Wechselstromelektroosmose die Strömungsrichtung verändern. Dieser Richtungswechsel kommt dann nicht zustande, wenn die Leitfähigkeit der Lösungen gleich ist. Es soll bemerkt sein, daß sich bei der Wechselstromelektroosmose mit dem „G3“-Diaphragma die Strömungsrichtungen der Flüssigkeiten mit derselben KJ-Konzentration nicht verändern.

Mit demselben Diaphragma hob sich während der Gleichstromelektroosmose immer die die negative Elektrode umgebende Flüssigkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit war bei denselben Flüssigkeitspaaren unabhängig von der spezifischen Leitfähigkeit immer dann größer, wenn sich die negative Elektrode im Methylalkohol oder Äthylalkohol befand.

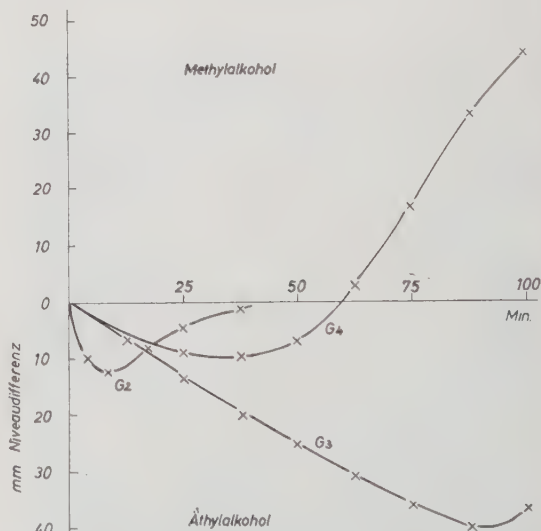


Abb. 1. Bei dem Flüssigkeitspaare Äthylalkohol/Methylalkohol infolge Einwirkung von 3500 V Wechselspannung auftretende Niveauunterschiede in der Abhängigkeit von der Zeit im Falle der Verwendung von verschiedenen Jenaer-Glas-Filtern.

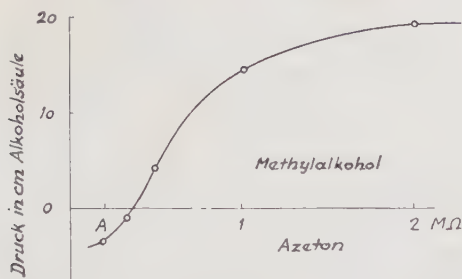


Abb. 2. Der elektroosmotische Druck des Flüssigkeitspaares Methylalkohol/Azeton bei 3000 V Wechselspannung in Abhängigkeit von dem spezifischen Widerstand des Azetons und bei der Verwendung eines Jenaer-Glas-Filter-Diaphragmas „G 4“.

D. Vom Verfasser früher angestellte Versuche (2) haben gezeigt, daß bei Verwendung eines Jenaer-Glas-Filter „G 3“ und unter der Wirkung von Wechselspannung bei den Flüssigkeitspaaren Methylalkohol-Azeton, Äthylalkohol-Azeton, Äthylalkohol-Methylalkohol immer die Oberfläche der vorangesetzten Flüssigkeit emporsteigt. Die Zufügung von Ionen vergrößert oder vermindert nur dieses Emporsteigen je nachdem, ob sie zu der steigenden oder zu der sinkenden Flüssigkeit zugefügt werden.

Mit demselben Diaphragma und denselben Flüssigkeitspaaren stieg bei Gleichstromelektroosmose immer die den negativen Pol umgebende Flüssigkeit empor. Beobachtet man bei diesem Versuch die Durchströmungszeit gleicher Mengen von Flüssigkeiten, dann kann man feststellen, daß sich die Alkohole um den negativen Pol schneller emporheben wie das Azeton um dieselbe Elektrode. Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten betrug bei gleicher Spannung

für Methylalkohol: Azeton $\approx 1:2$,
für Äthylalkohol: Azeton $\approx 1:3$.

Bei der Wechselstromelektroosmose stieg in diesen zwei Fällen immer diejenige Flüssigkeit empor, deren Strömungsgeschwindigkeit bei der Gleichstromelektroosmose kleiner war.

Wurde das Flüssigkeitspaar Methylalkohol/Äthylalkohol untersucht, dann fanden wir das Verhältnis

Methylalkohol:Äthylalkohol $\approx 1:3$.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorigen Versuche hob sich bei der Wechselstromelektroosmose mit dem Flüssigkeitspaar Methylalkohol/Äthylalkohol diejenige Flüssigkeit empor, deren Strömungsgeschwindigkeit bei der Gleichstromelektroosmose größer war.

E. Zu diesen Versuchen stellten wir aus Magnesium- und Bariumtitanat ein Diaphragma mit der Dielektrizitätskonstante 600 her. Das Diaphragma wurde in ein Gefäß aus Magnesiaglas eingeschmolzen. Man konnte feststellen, daß sich unter der Wirkung einer Wechselspannung von 4000 Volt bei den Flüssigkeitspaaren Methylalkohol/Azeton bzw. Äthylalkohol/Azeton stets der Alkohol emporhob.

Befand sich im Gefäß beiderseits des Diaphragmas aus Magnesium- und Bariumtitanat dieselbe Flüssigkeit, dann stieg bei Gleichstromelektroosmose im Falle von Azeton die die negative Elektrode umgebende, im Falle von Methyl- und Äthylalkohol die die positive Elektrode umgebende Flüssigkeitssäule empor. Mit den Flüssigkeitspaaren Methylalkohol-Azeton, bzw. Äthylalkohol-Azeton stieg dagegen immer die die positive Elektrode umgebende Flüssigkeit empor. Das Azeton stieg ungefähr sechsmal schneller als

die Alkohole. Im Vergleich mit der Wechselstromelektroosmose kann man feststellen, daß bei der Wechselstromelektroosmose diejenige Flüssigkeit emporstieg, deren Strömungsgeschwindigkeit bei der Gleichstromelektroosmose größer war als die ihres Partners.

F. Wurde das Diaphragma nicht aus gesintertem Glas, sondern aus einem indifferenten Pulver verfertigt, dann konnte man keine Wechselstromelektroosmose beobachten. Dieses muß jener Tatsache zugeschrieben werden, daß die Wechselstromelektroosmose mit einer Größenordnung höherer Spannung durchgeführt wurde als die Gleichstromelektroosmose, was infolge übermäßiger Wärmeentwicklung eine Auflockerung des Pulverdiaphragmas verursachte.

Diskussion

Auf Grund früherer Versuche (2) muß man bei der Wechselstromelektroosmose zwei extreme Fälle unterscheiden. Der erste Fall ist die Elektroosmose mit einem Diaphragma aus einer durchbohrten Glasplatte, der andere die Elektroosmose mit einem feinporigen Diaphragma, z. B. dem Jenaer-Glasfilter „G 3“. Im ersten Falle steigt die schlechter leitende Flüssigkeit empor, im zweiten Falle wird die Strömungsrichtung durch die materielle Eigenschaft der Flüssigkeiten bedingt.

Die vorliegenden Versuche beweisen, daß die weitere Verfeinerung der Diaphragmakapillaren eine wesentliche Wirkung auf die Wechselstromelektroosmose ausübt. So bleibt bei der Verwendung des Diaphragma „G 5“ die Erscheinung der Wechselstromelektroosmose entweder vollkommen aus, oder aber der auftretende Niveauunterschied ist bedeutend kleiner als derjenige, den wir im Falle der Filter „G 4“ und „G 3“ beobachten. Die Wirkung der Ionen ist bei dem Diaphragma „G 4“ qualitativ dieselbe wie bei dem Diaphragma „G 3“, nur ist sie bedeutend stärker, so daß sie eine Umkehrung der elektroosmotischen Strömungsrichtungen herbeiführen kann. (Abb. 2. und 3.) Es kann auch jener Umstand, daß die Wechselstromelektroosmose bei einzelnen Flüssigkeitspaaren im Falle von Diaphragmen „G 3“ und „G 4“ anders verläuft als z. B. bei dem Flüssigkeitspaar Äthylalkohol-Methylalkohol (Abb. 1.), als Folge dieser größeren Ionenwirkung betrachtet werden. Falls das Filter „G 4“ verwendet wird, steigt im Anfang der Äthylalkohol empor. Nachdem aber der Unterschied im Assoziationsgrad der beiden Alkohole infolge des Wegströmens des Methylalkohols erniedrigt wird, steigt der die größere Leitfähigkeit besitzende Methylalkohol empor.

Bei der Wechselstromelektroosmose wird also gemäß den Versuchen der Verlauf

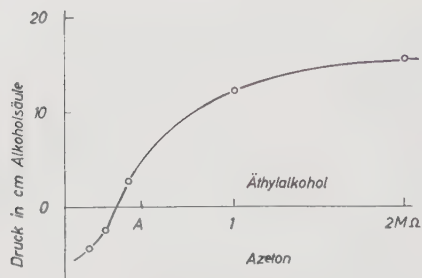


Abb. 3. Dasselbe wie Abb. 2, jedoch im Falle von Äthylalkohol/Azeton

der Erscheinung durch die Porengröße der Diaphragmen stark beeinträchtigt, wogegen wir im Falle von Gleichstromelektroosmose im Verlauf der Erscheinung bei Verwendung von verschiedenen feinen Filtern — außer den Strömungsgeschwindigkeiten — keine Unterschiede beobachten können.

Die Gleich- und Wechselstromelektroosmose sind in ihren Ursachen weitgehend verschieden. Dies wurde durch die folgenden experimentellen Tatsachen bewiesen.

Die Erscheinungen beim Übergang von dem Diaphragma aus einer durchbohrten Glasplatte zu dem Diaphragma aus Jenaer Glasfilter „G3“ bei der Gleich- bzw. Wechselstromelektroosmose lassen sich nicht analog verändern. Mit dem Diaphragma „G2“ verläuft nämlich die Wechselstromelektroosmose ähnlich wie mit dem Diaphragma aus einer durchbohrten Glasplatte, die Gleichstromelektroosmose verläuft dagegen ähnlich wie mit dem feinporigen Diaphragma.

Bei der Gleichstromelektroosmose sind die Erscheinungen in einigen Fällen vom Diaphragmamaterial abhängig. Das Glasfilterdiaphragma verursacht andere Effekte als das Diaphragma aus Magnesium- und Bariumtitanat.

Bei der Wechselstromelektroosmose verlaufen dagegen die osmotischen Erscheinungen mit den erwähnten Diaphragmen in der gleichen Weise.

Die Versuche weisen darauf hin, daß die Strömungsrichtungen der Wechselstromelektroosmose und die Strömungsrichtungen der bei der Gleichstromelektroosmose schneller strömenden Flüssigkeiten nicht übereinstimmen müssen.

Man kann feststellen, daß die Änderung eines Faktors (z. B. Ionenwirkung) die Erscheinungen der Gleich- bzw. Wechselstromelektroosmose nicht im gleichen Sinne verändert.

Zusammenfassung

Die Gleichstromelektroosmose verläuft bei der Verwendung der Filter „G2, G3, G4 und G5“ in der gleichen Weise, nur bei den Strömungsgeschwindigkeiten zeigt sich ein Unterschied. Dagegen hängt der Verlauf der Wechselstromelektroosmose bedeutend von der Feinheit der Diaphragmakapillare ab. Im Falle von Diaphragma „G2“ hebt sich infolge Einwirkung des elektrischen Feldes die kleinere Leitfähigkeit besitzende Flüssigkeit empor. Im Falle von Diaphragma „G3“ entscheidet allein die materielle Eigenschaft der Flüssigkeiten darin, welche der beiden emporsteigen wird. Im Falle von Diaphragma „G4“ ist die Ionenwirkung bedeutend; infolge der Einwirkung des Feldes zeigt die die größere Leitfähigkeit besitzende Flüssigkeit eine große Neigung zum Emporsteigen. Im Falle von Diaphragma „G5“ verschwindet die Wechselstromelektroosmose beinahe vollkommen.

Bei unseren Versuchen mit entsprechenden Flüssigkeitspaaren war der Verlauf der Wechselstromelektroosmose mit positiven und negativen Filtern der gleiche gewesen.

Ein die Wechsel- oder Gleichstromelektroosmose beeinflussender Faktor (z. B. Ionenwirkung, Diaphragmamaterial) ruft nicht notwendigerweise eine Änderung in der anderen Elektroosmose hervor.

Die Richtung der Strömung bei der Wechselstromelektroosmose sowie die Richtung der größeren Strömungsgeschwindigkeit, die bei Gleichstromelektroosmose als die Wirkung der angelegten gleichgroßen Spannung entgegengesetzten Vorzeichens entsteht, müssen nicht notwendig übereinstimmen.

Literatur

- 1) László, Z., Kolloid-Z. **128**, 100 (1952).
- 2) László, Z., Kolloid-Z. **121**, 157 (1951).

Aus den Chemischen Laboratorien der Lucknow Universität, Lucknow, Indien

Die elektrische Leitfähigkeit der Systeme*):

1. Wasser-Natriumcaprylat-Alkohole

2. Wasser-Natriumcrotonat-Alkohole

Von A. N. Bose und J. Misra*)

(Eingegangen am 12. März 1954)

Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Seifenlösungen wurde bereits mehrfach untersucht, seltener dagegen Beiträge zur Leitfähigkeit von Seifenlösungen in Gegenwart verschiedener organischer Lösungsmittel. Ward (1), Ralston und Eggenberger (2) sowie Greiger und Kraus (3) haben, wie sich bei Durchsicht der Literatur zeigt, den Einfluß von Methyl- und Äthylalkohol auf die kritische Mizellkonzentration langkettiger Verbindungen erforscht. Bose (4) berichtete über die Wirkung verschiedener Alkohole auf die Leitfähigkeit wäßriger Natriumoleatlösungen.

In dieser Arbeit wird zur Aufklärung des Unterschieds im Verhalten der Systeme

1. Wasser/Natriumcaprylat-Alkohole,

2. Wasser/Natriumcrotonat-Alkohole,
ihre Leitfähigkeit untersucht.

Experimentelles

Alle Alkohole wurden nach Methoden, die in früheren Arbeiten (5, 6) mitgeteilt wurden, gereinigt. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden eine geeichte Leeds- und Northrup-Walzenbrücke von 470 cm Länge, ein Resonanz-Kopfhörer und ein Niederfrequenzgenerator verwandt. Den Generator steuerte eine 1000-Hz-Stimmgabel, die mit einer 6-Volt-Batterie betrieben wurde. Die Leitfähigkeitszelle glich der von Jones und Bickford (7) benutzten.

Die Konzentration des Natriumcrotonats war 1 n, die des Caprylats 0,5 n.

Diskussion

Für jede Alkoholkonzentration wurde die spezifische Leitfähigkeit λ entsprechend den Tabellen 1a und 2b, gegen die Natriumchloridkonzentration c aufgetragen. Die λ - c -Darstellungen ergaben in beiden Systemen unter dem Einfluß verschiedener Alkohole keine Geraden. Selbst in Abwesenheit von Alkohol ist der λ - c -Zusammenhang wäßriger Natriumcaprylat- bzw. -crotonatlösungen nichtlinear. Daraus kann man schließen:

1. Die Natriumcaprylat- bzw. die Natriumcrotonatmoleküle liegen im Wasser assoziiert vor.

2. Natriumchloridzusatz zerstört nach Maßgabe der Natriumchloridkonzentration die Assoziation derart, daß sich in der λ - c -Darstellung keine Gerade ergibt.

Aus den λ - c -Darstellungen läßt sich kein Unterschied zwischen den Methyl-, n -Propyl- bzw. n -Butylalkohol enthaltenden Systemen erkennen. Subtrahiert man dagegen die spezifische Leitfähigkeit des Systems Wasser/Natriumcrotonat/Methylalkohol von der des Systems Wasser/Natriumcrotonat/Methylalkohol/0,5 n -Natriumchlorid (s. Tab. 1b), so ergibt sich eine regelmäßige Abnahme der Leitfähigkeitsdifferenz von 10 bis 50 % mit Ausnahme einer geringfügigen Zunahme bei 40 % Methylalkohol. Dagegen nimmt in dem n -Propylalkohol enthaltenden System die Differenz erst bis 20 % zu und sinkt dann ab. Das zeigt, daß sich die beiden Systeme verschieden verhalten. Es wurde beobachtet, daß sich auch die Viskositäten der beiden Systeme verschieden verhalten (5, 6).

Tabelle 1a

Elektrische Leitfähigkeit des Systems Wasser/Natriumcrotonat/Alkohole-Natriumchlorid — Temperatur 35° C

Alkohole	Natriumchloridkonzentration				
	0,0 n	0,2 n	0,1 n	0,05 n	0,025 n
In Natrium					
Crotonat	0,04989	0,06466	0,05782	0,05452	0,05268
Methyl:					
10 %	0,04381	0,05546	0,05346	0,04654	0,04544
20 %	0,04398	0,05508	0,05058	0,04661	0,04559
30 %	0,03379	0,04247	0,03780	0,03596	0,03483
40 %	0,02915	0,03911	0,03261	0,03100	0,03023
50 %	0,02870	0,03413	0,03157	0,02977	0,02911
n -Propyl:					
10 %	0,03951	0,05183	0,04049	0,04343	0,04340
20 %	0,03196	0,04747	0,03968	0,03576	0,03237
30 %	0,02713	0,04145	0,03474	0,03116	0,02954
40 %	0,02274	0,03279	0,02774	0,02566	0,02428
50 %	0,01686	0,02464	0,02145	0,01902	0,01836

Tabelle 1b

Einfluß von 0,2 n Natriumchlorid auf die Leitfähigkeit des Systems Wasser/1 n Natriumcrotonat/Alkohol

Alkohole	10%	20%	30%	40%	50%
Methyl	0,01165	0,01110	0,00868	0,00996	0,00543
n -Propyl	0,01232	0,01551	0,01432	0,01005	0,00778

*) Übersetzt von Dipl. Chem. Otto Broens-Marburg.

Tabelle 1c

Einfluß der Alkohole auf die Leitfähigkeit des Systems
Wasser/1 n Natriumcrotonat

Alkohole	10%	20%	30%	40%	50%
Methyl	0,00608	0,00591	0,01610	0,02074	0,02119
n-Propyl	0,01038	0,01793	0,02276	0,02715	0,03303

Tabelle 2a

Elektrische Leitfähigkeit des Systems Wasser/Natrium-
caprylat/Alkohol/Natriumchlorid

Alkohole	Natriumchloridkonzentration				
	0,0 n	0,2 n	0,1 n	0,05 n	0,025 n
Temperatur 35° C					
0,5n Natrium Caprylat	0,02645	0,04319	0,03473	0,03067	0,02845
Methyl:					
10 %	0,01744	0,04653	0,02828	0,02306	—
20 %	0,01364	0,03279	0,02355	0,01853	—
30 %	0,01303	0,02906	0,02166	0,01860	—
40 %	0,01211	0,02534	0,01911	0,01556	—
50 %	0,01108	0,02254	0,01703	0,01437	—
n-Amyl:					
10 %	0,01762	0,03397	0,02832	0,02284	—
20 %	0,01422	0,02200	0,02036	0,01784	—
30 %	0,01099	—	—	0,01242	0,01194
50 %	0,004215	—	—	—	0,00421
n-Hexyl:					
5 %	0,01834	0,04129	0,03065	0,02446	—
10 %	0,01402	—	—	0,02263	—
Temperatur 30° C					
n-Butyl:					
10 %	0,01605	0,03480	0,02576	0,01680	—
20 %	0,01301	0,02894	0,02114	0,01687	—
30 %	0,01010	0,02175	0,01611	0,01324	—
40 %	0,00837	—	0,01213	0,01026	0,00963
50 %	0,00570	—	0,00816	0,00692	0,00640

Tabelle 2b

Einfluß von 0,2-n-Natriumchlorid auf die Leitfähigkeit
des Systems Wasser/0,5n Natriumcaprylat/Alkohol

Alkohole	10%	20%	30%	40%	50%
Methyl	0,02909	0,01915	0,01603	0,01323	0,01146
n-Butyl	0,01875	0,01593	0,01165	—	—
n-Amyl	0,01635	0,00778	—	—	—

Hervorzuheben ist, daß sich die 10 % Methyl- den 10 % *n*-Propylalkohol enthaltenden Systeme ähnlich verhalten. Wahrscheinlich wird das durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingt. In Abwesenheit von Natriumcrotonat läßt sich Methylalkohol in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischen, *n*-Propylalkohol nur bis etwa 10 % Alkoholgehalt, darüber hinaus nur in Gegenwart von Natriumcrotonat. Man gelangt so zu der Annahme, daß zur klaren Lösung des Propylalkohols im System Na-

triumcrotonat/*n*-Propylalkohol/Wasser bestimmte Umordnungen zwischen den Molekülen stattfinden. Die Art der Umordnungen wurde schon auf Grund von Beobachtungen bei Viskositätsmessungen an diesem System (5) angedeutet.

Der Einfluß des Alkohols auf die spezifische Leitfähigkeit läßt sich aus der Leitfähigkeitsdifferenz der Systeme Wasser/Natriumcrotonat/Alkohol und Wasser/Natriumcrotonat berechnen. Auch hier beobachtet man bestimmte Unterschiede im Verhalten der Methyl- bzw. *n*-Propylalkohol enthaltenden Systeme. Im methylalkoholischen System unterscheidet sich die Leitfähigkeit 10- und 20 %iger Lösungen nicht sehr voneinander. Bei 30 % Methylalkoholgehalt beobachtet man eine ausgeprägte Leitfähigkeitsänderung. Zwischen 40 und 50 % schließlich ist die Leitfähigkeitsdifferenz klein. Anders verhält sich das *n*-Propylalkohol enthaltende System. Zwischen den Leitfähigkeiten 10- und 20 %iger Lösungen besteht eine Differenz, z. B. verringert sich die Leitfähigkeit der 10 %igen Lösung um 0,01038 (gegenüber rein wäßriger Lösung), die der 20 %igen um 0,01793, und die Differenz zwischen beiden beträgt 0,00755. Mit steigender Alkoholkonzentration bleibt dann die Leitfähigkeitsdifferenz fast konstant, z. B. zwischen 20- und 30 %iger Lösung 0,00483, zwischen 30- und 40 %iger 0,00439 und zwischen 40- und 50 %iger 0,00588. Das zeigt, daß sich — wie bereits oben und durch Viskositätsuntersuchungen erläutert — die Struktur ändert, wenn die Alkoholkonzentration von 10 auf 20 % steigt.

Das Natriumcaprylat-System

Hier finden wir, daß die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen den Systemen, die neben Natriumcaprylat noch Methylalkohol und Natriumchlorid enthalten, und solchen, die kein Natriumchlorid enthalten, mit steigender Alkoholkonzentration abnimmt. Setzt man anstatt Methylalkohol *n*-Butylalkohol zu, so nimmt die Leitfähigkeitsdifferenz mit steigender Alkoholkonzentration ebenfalls ab. Das hat folgende Ursache: Obgleich auch hier in 10 %igem Alkohol eine Umordnung der Caprylat-, *n*-Butylalkohol- und Wassermoleküle stattfindet, so ändert sich doch bei weiterer Erhöhung der Alkoholkonzentration an der Struktur nicht mehr viel. Ähnliches wurde bei der Viskosität beobachtet (6). Dort wurde gezeigt, daß der Zusatz von Natriumchlorid zu 10 %igem

Butylalkohol die Viskosität erniedrigt, daß aber weiterer Salzzusatz bei höherer Alkoholkonzentration die Viskosität nicht erniedrigt. Ebenfalls dort wurde folgende Erklärung für die Viskositätserniedrigung in 10%iger alkoholischer Lösung vorgeschlagen: Die Stäbchenschicht zwischen den Natriumcaprylatmolekülen enthält Butylalkoholmoleküle, und die Schichten, die zwischen den Natriumenden der Caprylatmoleküle gebildet werden, enthalten die Wassermoleküle, die mit den Alkoholmolekülen Hydrate bilden. Der Salzzusatz (NaCl) zerstört die Hydratation und verringert daher die Viskosität.

Bei höheren Alkoholkonzentrationen werden die Wassermoleküle zwischen den Schichten, die von den Natriumenden des Caprylats gebildet werden, durch Alkoholmoleküle ersetzt. Daher unterbleibt die Hydratbildung, und Natriumchloridzusatz erniedrigt deshalb die Viskosität nicht. Obgleich also nach den Viskositätsuntersuchungen ein Strukturunterschied zwischen 10%igen und anderen Alkoholkonzentrationen vorgeschlagen wurde, lassen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen keine Veränderungen erkennen. Das liegt daran, daß hier als erste Konzentration 10 % untersucht wurde. Wäre eine niedrigere Konzentration gewählt worden, so wäre vielleicht eine ähnliche Änderung beobachtet worden wie im System Wasser/Natriumcrotonat/Propylalkohol. Dort stieg die Differenz erst an und fiel nachher ab, wenn die Alkoholkonzentration von 10 auf 20 % erhöht wurde. Enthält das System Amyl statt Butylalkohol, so verhält es sich ähnlich.

Die Alkoholwirkung wurde ähnlich wie beim Crotonatsystem berechnet. Die Systeme verhalten sich verschieden, je nachdem, ob sie neben Methylalkohol Crotonat oder Caprylat enthalten. Beim Crotonat ist die in 10- und 20%igem Methylalkohol beobachtete Leitfähigkeit fast gleich. Enthält das System dagegen Caprylat, so ist die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen 10- und 20%iger methylalkoholischer Lösung groß. Die Leitfähigkeit 20- und 30%iger Lösung ist fast gleich groß. Das zeigt, daß der Dissoziationsgrad der Crotonatmoleküle im

Crotonatsystem bei 10 und 20 % Methylalkohol gleich ist, während im Caprylatsystem die Dissoziation in 10%igem Methylalkohol viel größer ist als in 20- und 30%igem. Danach sinkt die Dissoziation mit steigender Alkoholkonzentration.

Die Verfasser danken Dr. A. C. Chatterji für anregende Diskussion. Einer von uns (J. M.) dankt dem Scientific Research Grants Committee für ein Stipendium, das ihm die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Die spezifische Leitfähigkeit der Systeme:

1. Wasser/Natriumcrotonat/Alkohole,
2. Wasser/Natriumcaprylat/Alkohole

wurde in Anwesenheit von Natriumchlorid bestimmt. Es wurde festgestellt, daß das Verhalten des Systems: Wasser/Natriumcrotonat/Methylalkohol sich von dem des Systems Wasser/Natriumcaprylat/Methylalkohol unterscheidet. Die Ergebnisse wurden auf Grund der in früheren Untersuchungen über Viskositäten (5, 6) vorgeschlagenen Struktur erklärt.

Summary

The spec. conductivity of the systems (1) Water-Sodium-Crotonate and alcohols, (2) Water-Sodium Caprylate and alcohols has been determined in presence of Sodium Chloride.

It has been found that the behaviour of the system (1) Water-Sodium Crotonate and methyl alcohol is different from the system (2) Water-Sodium Caprylate and methyl alcohol.

The results have been explained on the basis of the structure suggested in the previous papers (5, 6).

Literatur

- 1) Ward, J. Chem. Soc. 522 (1939).
- 2) Ralston und Eggenberger, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 983 (1948).
- 3) Greiger und Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3803 (1948).
- 4) Bose, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 135 (1952).
- 5) Bose und Misra, Kolloid-Z. **133**, 108 (1953).
- 6) Bose und Misra, Kolloid-Z. **133**, 110 (1953).
- 7) Jones und Bickford, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 604 (1934).

From Baroid Sales Division, National Lead Company, Houston, Texas

Organophilic Bentonites. III

Inherent Properties

J. W. Jordan*) and F. J. Williams**)

With 6 figures

(Eingegangen am 9. April 1954)

Introduction

A new class of chemical compound has been made commercially available for industrial usage. The materials of this class, trade-named „Bentones“ and manufactured by the Baroid Sales Division of the National Lead Company, are hybrids of mixed organic and mineral origin consisting of the reaction products of organic bases or their salts with the clay mineral montmorillonite. The properties of swelling and gelation in organic liquids have already been discussed (9, 10, 11) and applications to industrial organic systems described (1, 5, 6, 7, 12, 13, 18, 19).

The purpose of this paper is to set forth the various properties which appear to be inherent in these complexes and to show how they may be related to composition and to possible industrial applications.

Materials and Methods

In general the organic bentonite complexes in this work were prepared as described in Paper No. II (11) of this series. Essentially, solutions of organic ammonium or onium salts were mixed with centrifuged aqueous bentonite dispersions in the ratio of approximately 100 millequivalents of organic salt to 100 grams of clay. The reaction may be expressed as follows:



The reaction product was in most cases a flocculent precipitate which could be readily filtered. After washing to remove salts the filter cake was dried in an air circulating oven and pulverized in a hammer mill.

Results and Discussion

Particle Size and Shape

In any consideration of colloidalilty the matter of particle size and shape should be reckoned with. A reasonable assumption

would be that the particles of the reacted clay should resemble those of the original material and that the organic ions attached to the clay laminae surfaces by ion exchange reaction should merely increase the overall thickness of the platelets. This has been demonstrated by X-ray diffraction data previously published (9, 11) showing a plate thickness increased by approximately 4 Å units for each layer of hydrocarbon matter in the case of alkyl ammonium complexes.

Evidence that dispersion to the ultimate particles takes place in organic liquids and support for the lamellar shape as well as indications of flake size are afforded by electron micrograph shown in Fig. 1*). This picture was obtained on material laid down from a 3 percent dispersion of dimethyldioctadecylammonium bentonite in a coastal stock oil of 2,000 SUS viscosity. Dispersion was effected by milling a 25 per cent concentrate on a three roll differential mill, diluting with additional oil to final concentration and remilling in a 3 inch colloid mill set at 0.001 inch clearance. Although the C-axis dimensions of the flakes cannot visually be estimated, it is obvious from their translucency that the flakes are thin. Dimensions in the other two directions may be observed to vary between about 0.05 and 0.5 micron.

The anisotropic character of the individual units in organic dispersions has been visually observed in the streaming birefringence of such dispersions, particularly when illuminated by plane polarized light**). This property may be expressed numerically by the representative figures in Table 1. Dimethyldioctadecylammonium bentonite was found to disperse in the index liquids so that only a mean index could be determined as 1.555; however its birefringence was also fairly high***).

*) Senior Fellow, National Lead Company Fellowship at Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa. Present address: Research Laboratories, Baroid Sales Division, National Lead Company, Houston 1, Texas.

**) Director, Research and Development Laboratories, Baroid Sales Division, National Lead Company, Houston 1, Texas.

*) Photograph made by T. R. Padden of the University of Pittsburgh, Department of Biophysics.

**) Personal communication from E. A. Hauser.

***)) Refractive index measurements were made by R. E. Grim, Research Professor, University of Illinois, Department of Geology.

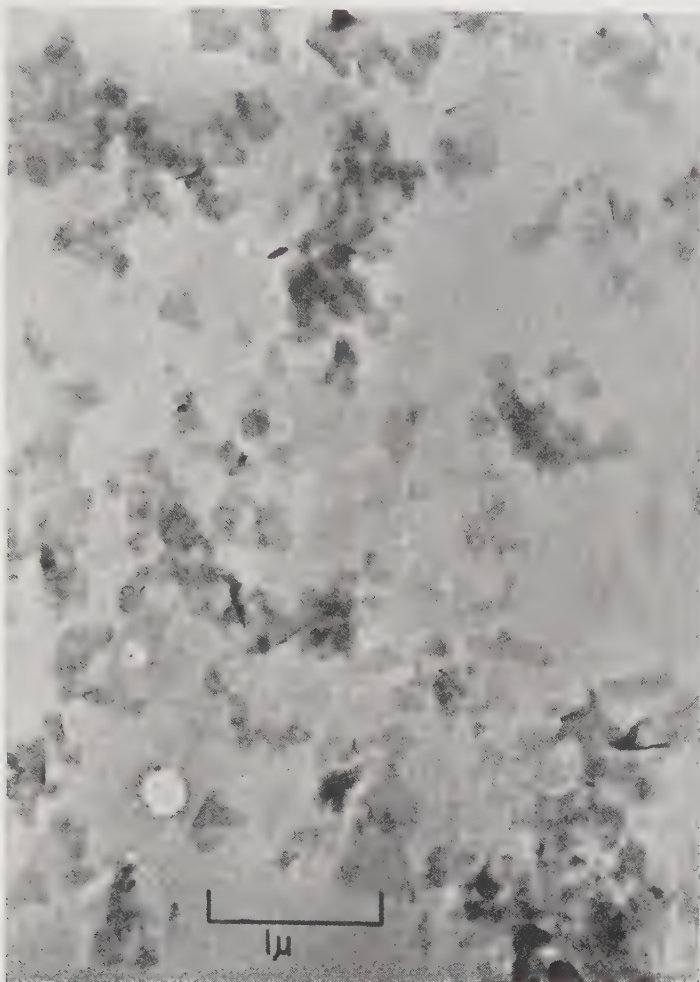


Fig. 1. Electron-micrograph: Dispersion of dimethyldioctadecylammonium bentonite

An application* of the extremianly lsm dispersed particle size has been emade the field of rubber compounding and reinforcing (1). It has been found that the organophilic bentonite complexes with their surface affinity for organic systems exhibit interesting properties in rubber systems. Test specimens comprising rosin-ammonium and dodecylammonium bentonites co-precipitated with GR-S latex provided tensile strength and modulus of rupture data as illustrated in Fig. 2*).

Table 1

Bentonite Complex	Mean In- dex of Re- fraction	Gamma	Alpha	Birefringence Gamma- Alpha
---	1,525	1,525	1,497	0,028
Octadecylammonium	1,545	1,555	1,530	0,025
Dimethyldioctadecyl- ammonium	1,555	1,565	1,540	0,025

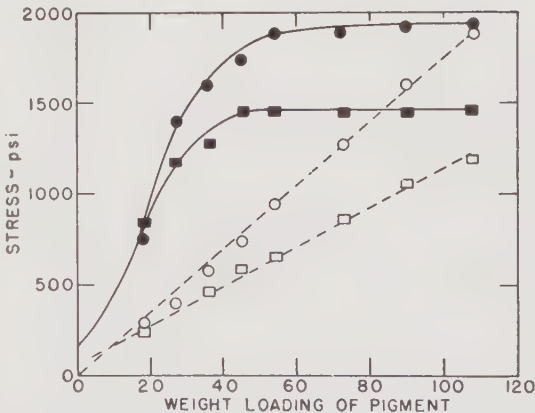


Fig. 2. Reinforcing effect of bentonite complexes in GR-S.

Tensile Strength Modulus at 30% elongation.
● — Rosinammonium bentonite — — ○
■ — Dodecylammonium bentonite — — □

*) Data from J. G. Hendricks, National Lead Company Res. Labs., Brooklyn, New York.

Somewhat similar reinforcing effects have been noted in elastomer base adhesives containing organic ammonium bentonites and in asphalts and waxes. The writers have increased the hardness of paraffin wax, beeswax and vegetable waxes and imparted non-melting characteristics to such products by incorporating quantities of alkyl ammonium bentonites on the order of 2 to 10 per cent of the total compositions.

Advantage has been taken of particle size and shape in altering the optical properties of various coating systems. For example, it has been observed that the compound of bentonite with large alkyl ammonium salts when applied to paint systems for viscosity control imparts flattening to the dried finishes. Muller, et al, (18, 19) has reported on the use of octyl ammonium bentonite as a flattening agent for lacquer systems. Dispersed in clear coatings the onium bentonites generally reduce gloss and specular reflection without markedly altering the transparency of the film, probably by a combination of light scattering within the film by particles of size approaching the wave length of the incident light, and of interruption of the film surface by adaptation of the surface to the contours of the dispersed particles during drying. Pigmented films are also uniformly flattened by the bentonite complexes presumably because of surface irregularities produced by the dispersed particles. Table 2 presents data for several such coating systems.

Swelling

Paper I of the series cited the ability of dodecylammonium bentonite to swell in a wide variety of organic liquids. This swelling has been found to be general for

Table 2

60° Specular Gloss Readings of Several Coating Compositions Containing Flattening Agents (18)

Flattening Agent Type	%	Rubbing Varnish	Short Oil Alkyd	Urea Alkyd Baked Coating	Black Automotive Lacquer	Clear Nitrocellulose Lacquer
—	—	84.4	86.6	90.0	85.0	91.0
Octylammonium-Bentonite	5	—	85.1	48.5	47.2	62.3
„	10	—	57.3	21.9	15.1	33.7
„	15	—	9.8	5.0	5.0	18.3
„	20	10.9	3.5	4.2	3.2	10.2
Diatomaceous Silica	20	32.1	26.5	5.0	5.5	24.5

Table 3

Gel Volumes of 2-g Samples of Organic Ammonium Bentonites in Nitrobenzene

Bentonite Complex	Gel Volume ml.	Approximate maximum length of organic radical from point of attachment Å units
Unreacted Bentonite	4	0
2-Ethylhexylammonium-	6	11
2-Ethylhexoxypropylammonium-	65	—
Di-2-Ethylhexylammonium-	12	11
Hexadecylammonium-	98	24
Trimethylhexadecylammonium-	70	24
Dimethyldihexadecylammonium-	72	24
Methyltrihexadecylammonium-	61	24
Tetrahexadecylammonium-	58	24
Triamylammonium-	5	8
Octylphenoxyethoxyethyltrimethylammonium-	82	19
Dimethylaminoethyl laurate-	76	22
1-Hydroxyethyl, 2-Heptadecenylglyoxalidinium-	47	27
Dimethyldodecylbenzylammonium-	53	17
Anilinium-	4	6
Pyridinium-	5	5.4
Dodecylpyridinium-	30	17
Toluidinium-	4	8
Nicotinium-	7	12
Diphenylammonium-	4	8
Rosinammonium-	80	—
Methylene Blue-	4	—

a large number of organic bentonite complexes and is set forth in Table 3 for several of these materials in nitrobenzene.

Similar behavior has been observed*) for complexes prepared from organic bases other than ammonium as listed in Table 4.

Several conclusions are possible from the foregoing:

(1) The atom responsible for attachment of the organic radical to the mineral is not of critical importance.

(2) The number of carbon atoms attached to the cationic atom is not the sole criterion of swellability. For example, the triamylammonium radical, containing 15 carbons, is relatively ineffective whereas tetradecylammonium, having 14 carbons, is very effective. Likewise, three phenyl groups attached to phosphorus are of no consequence unless augmented by a long alkyl chain.

(3) Organic molecules having an effective linear chain length of at least 10 atoms are generally effective.

*) Personal communication from D. H. Larsen, Bairoid Sales Division Laboratories, Los Angeles, California.

Table 4

Gel Volumes of 2-g Samples of Organic Onium Bentonites in Nitrobenzene

Bentonite Complex	Gel Volume ml.	Approximate maximum length of organic radical from point of attachment, Å units
Unreacted bentonite	4	0
Triphenylamylphosphonium-	9.6	8
Triphenylheptylphosphonium-	8.8	13
Triphenyldodecylphosphonium-	66	17
Triphenyltetradecylphosphonium-	27	20
Triphenylhexadecylphosphonium-	33	24
Triphenooctadecylphosphonium-	44	27
Hexylhydroxyphenylmethylpyrilium-	37	—

(4) Alkyl chain length in excess of 12 carbons brings about no marked increase in swelling in nitrobenzene.

(5) A linear molecular dimension of approximately 17 Å units or more appears necessary for swelling in nitrobenzene.

Dispersion

Dispersion in organic liquids is related to swelling and gelation in such liquids. A surface binding of organic liquid must occur with any of these materials even in liquids of low energy, as evidenced by an increase in bulk upon introduction into such liquids. However, the cohesive forces between montmorillonite flakes is of relatively high order (2). Hauser (3, 4) has utilized this force in preparing sheet material resembling mica from bentonite. Further evidence of appreciable forces of cohesion is lent by the considerable heat generated in pulverizing the organic compounds of the clay. These forces must necessarily be overcome in the process of swelling. This means that the swelling medium must penetrate between adjacent flakes and force them apart in order that a hull of liquid may form around each particle in the production of a gel.

Keeping this in mind, the ideal situation would be that in which the bentonite, thoroughly dispersed in water, could be reacted with organic salt and dried without being permitted to reaggregate and re-orient. By working with well centrifuged material at low concentrations on the order of $\frac{1}{2}$ to 1 per cent and by handling the flocculent organic-bentonite complex with care so as to prevent orientation of the

flakes, and further by drying slowly at approximately room temperature it is possible to achieve a product which may readily be dispersed in organic liquids to provide high-consistency gels. Mechanical working of the wet filter cake prior to and during drying has been found to markedly diminish the dispersibility of the dried product, and it is hypothesized that this is due to an alignment of flakes in parallel orientation so that bundles or stacks of coherent platelets may be built up. This has been confirmed by X-ray diffraction analysis indicating less randomness in the C-axis spacing for worked material.

Physical means of preventing the flakes from approaching one another too closely upon drying may be resorted to by application of a flushing technique. For example, dimethyldioctadecylammonium bentonite may be prepared by adding an organic liquid to the bentonite slurry along with the organic ammonium salt or subsequent to the ion exchange reaction and prior to filtration or drying. A petroleum oil added at this stage is preferentially adsorbed by the complex, displacing the water from around the particles; and the coated flakes may then be dehydrated without complete coalescence due to the presence of the oil. Various water-insoluble liquids may be taken up in this fashion, and even water-soluble liquids will be removed to a greater or lesser degree.

Mechanical energy may be utilized to disperse organic-bentonite complexes in organic liquids. Mechanical devices which exert shearing forces are particularly effective, such as the single and multiple roll paint mills. A 3-roll mill of this type, set for very low clearance between rolls, and operating on a high-solids (20–40%) high viscosity mixture of dimethyldioctadecylammonium bentonite in a petroleum oil, will bring about a high degree of dispersion in a single pass, as measured by the increase in consistency of the mixture. Dilution of the mixture with additional oil followed by remilling will result in a translucent thixotropic gel. Rotary colloid mills operating on more dilute mixtures are capable of effecting dispersion to a fairly high degree, and the amount of work done on the system is reflected in the high exit temperature of the product.

The mechanical action of the high pressure jet-impact type of homogenizer may differ somewhat from the preceding types,

but the net effect appears to be similar. Forced through a small orifice against a flat surface at pressures of 5,000 to 10,000 *psi*, mixtures of bentonite complex in oil will produce gels of good appearance and consistency.

Supersonic energy may be applied to the dispersion problem with successful results. Mechanical energy acting on the system at, for example, 100,000 to 1,000,000 cycles per second is converted partially to thermal energy, and the combination of kinetic and thermal effects has been translated into satisfactory dispersion with consequent gelation.

The thermal effect, noted particularly with the colloid mills and the supersonic system, is important by itself but not sufficient for thorough dispersion except with high energy liquids. In the case of the quaternary ammonium bentonite under discussion above, in a solvent refined or paraffinic petroleum oil, heating of the mixture to 70°C or higher is sufficient to produce noticeable gelation and is necessary for effective operation of the jet type homogenizer as well as beneficial with the other devices mentioned. This effect may be explained on the basis of lowered viscosity of the liquid medium with consequently easier penetration between laminae and of thermal agitation giving rise to lowered cohesive forces between the laminae.

Chemical energy, alone or in combination with mechanical and/or thermal energy produces the most striking results. This has been taken up in part in previous publications, but the continuing development of practical applications warrants additional attention to this phase. The dispersing and gelling effects falling under this category are those which are brought about by the addition of proportionately minor amounts of a highly polar compound to a mixture of an organic-bentonite complex in a relatively non-polar liquid. A good example of this is the addition of acetone to a mixture comprising dimethyldioctadecylammonium bentonite in a petroleum oil. Although the clay-oil mixture can be caused to gel by doing mechanical work on the system, the addition of the acetone will not only lessen the amount of work required, but will greatly increase the gelling efficiency of the dispersed phase. With mechanical energy input remaining essentially constant, Fig. 3 shows the effect of the addition of acetone upon final gel con-

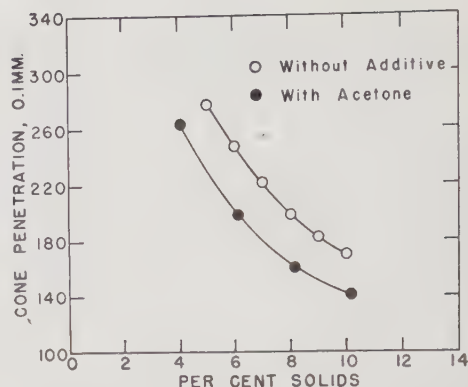


Fig. 3. Effect of dispersing additive on the ultimate gel strength of dimethyldioctadecylammonium bentonite in a 2000 SUS solvent treated mid-continent oil

sistency in terms of penetration units (measured by means of a grease penetrometer), and Fig. 4 relates ultimate grease consistency to solids concentration for two Wyoming bentonite complexes and one Hector bentonite complex in a 2,000 SUS coastal stock oil initially containing acetone in an amount equal to 25 percent of the bentonite complex.

Various other polar additives, notably the lower alcohols, organic acids, ketones, esters, aldehydes and amines and even water, are comparable in their effect. An explanation based on the "hair brush" picture is advanced for this. X-ray diffraction data (9,11) have indicated that the alkyl chains attached through ion exchange reaction are lying flat along the clay mineral surfaces in the dry material.

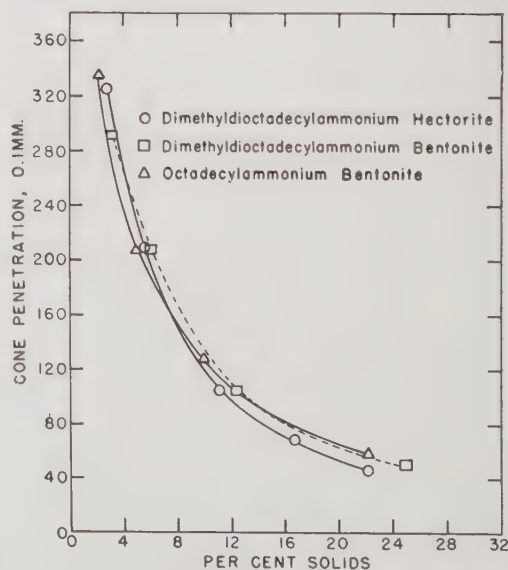


Fig. 4. Ultimate gel strengths of organic ammonium bentonites in a 2000 SUS coastal stock oil using acetone as a dispersing additive

Cohesive forces between the flakes and adsorptive forces holding the alkyl chain to the mineral surface render it difficult for a solvating liquid to separate the flakes and solvate the attached chains, especially when the solvating liquid is similar in character to the chains attached to the clay. Mac Ewan (14, 15, 16) has demonstrated that aromatic hydrocarbons such as benzene and toluene are adsorbed more strongly than paraffin hydrocarbons. It is logical, therefore, that these compounds should tend to displace the alkyl chains out away from the clay surfaces like the bristles of a brush and induce gelation, except where cohesive forces between flakes are more than sufficient to resist the action, as in the case of the single-chain complexes. More highly polar compounds like the lower alcohols should be more potent in this respect (as per MacEwan's observations) and are indeed capable of promoting gelation of dodecylammonium and other primary alkyl-ammonium bentonites in toluene and even in paraffinic liquids in conjunction with the application of additional dispersing aid or mechanical or thermal work.

Viscosity

The effect of methanol alone without benefit of other dispersing aid is illustrated by the Stormer viscosities of two petroleum fractions, the one from a paraffinic stock and the other from a highly naphthenic stock, having dimethyldioctadecylammonium bentonite dispersed therein with mild agitation (Table 5).

The accumulated evidence points to swelling and gelation as being a result of adsorption of the liquid medium by the montmorillonite with attendant solvation of the hydrocarbon chains attached thereto. The viscosity increase attending the preparation of such a system could then be attributable to the immobilizing of the fluid medium by the bentonite complex. The apparent viscosity depends very much upon the rate of shear at which it is measured, and probably therefore upon the rate at which the liquid hulls surrounding the particles are capable of reforming after their disruption. Fig. 5 depicts a family of viscosity curves in which viscosity in centipoises is plotted as a function of rotational velocity of a Fann V-G viscometer for dispersions of various concentrations of dimethyldioctadecylammonium

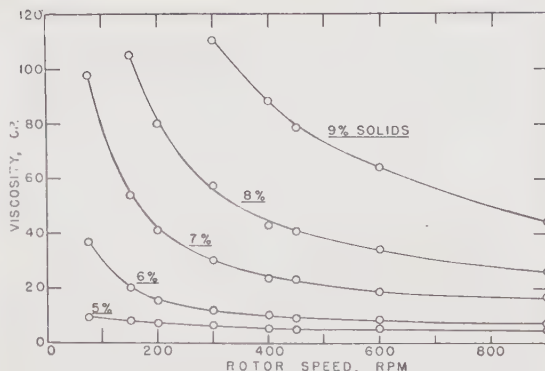


Fig. 5. Viscosities of dispersions of dimethyldioctadecylammonium bentonite in toluene

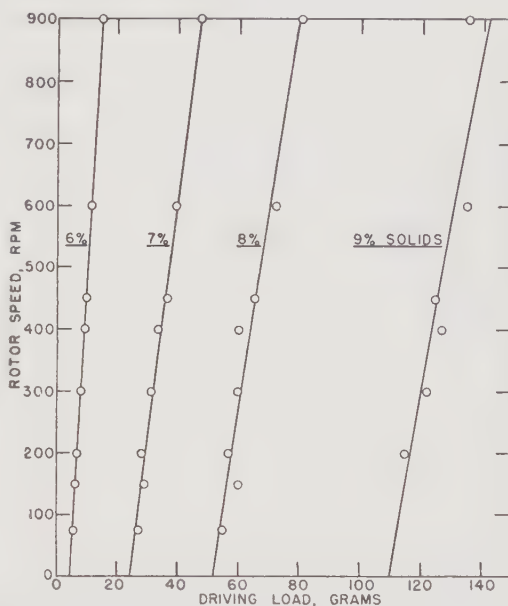


Fig. 6. Plastic flow properties of dispersions of dimethyldioctadecylammonium bentonite in toluene

bentonite in toluene at 24° C. Fig. 6, relating shearing rate with driving load for the same systems on the same instrument, points to the plastic nature of these systems and suggests the possibility of thixotropy

Table 5

Apparent Stormer Viscosities at 600 RPM

	Paraffinic Oil, 200—225° C. Boiling Range	Naphthenic Oil, 200—225° C. Boiling Range
Oil alone	centipoises 2.5	centipoises 3.5
With 5% Dimethyldioctadecyl- ammonium bentonite	11.0	21.5
With 5% Dimethyldioctadecyl- ammonium bentonite and 5% methanol	119.0	29.0

in partial confirmation of visual evidences of thixotropy.

Utilization of the swelling, gelation and thixotropic nature of these materials has been made in various fields. In paints and enamels they have been found useful for viscosity control and suspension of pigment. The viscosity increase is relatively stable and does not exhibit undue change with storage. In printing inks the same property is useful for viscosity control and prevention of centrifugal throw-off at high press speeds. Gelling of solvents and liquid media has been found possible in such products as gelled paint removers and putty; while in the field of adhesives and coatings thixotropy helps to prevent sagging and run-off. The viscosity index of various systems has been improved by incorporation of onium bentonites. Such systems include printing inks, asphalts and lubricating oils among others. As a corollary to the mechanism of gelation such gels have marked resistance to change with temperature and may generally be considered completely non-melting.

The improvement of viscosity index, which is a measure of the susceptibility of the viscosity of a liquid to change with change in temperature, is illustrated in Table 6 for the case of a light petroleum oil containing dimethyldioctadecylammonium bentonite (8).

Degelation

The foregoing has stressed the gel-enhancing feature of dispersion aids. On the other side of the ledger are many and varied materials which will effect the degelation of gels already prepared or will prevent the formation of gel structure in or reduce the final consistency of systems containing them initially. These materials are also polar in nature but generally of large molecular size more nearly approximating that of the organic grouping attached to the clay. Table 7 lists several representa-

Table 7

Effect of 5 percent of Various Additives Upon Gels Comprising 20% Dimethyldioctadecylammonium Bentonite in a 2000 SUS Coastal Stock Oil

Additive	Unworked Penetration, 0.1 mm
-	126
Stearic Acid	210
Oleic Acid	282
Linoleic Acid	275
Sodium Stearate	109
Calcium Stearate	107
Zinc Stearate	223
Aluminium Stearate	198
Calcium Oleate	196
Aluminium Oleate	178
Sodium Lauryl Sulfate	163
Sodium Acetate	96
Ethyl Acetate	106
Butyl Stearate	195
Butyl Amine	110
Stearyl Amine	261
Sodium Sulfuricinate	216
Stearyl Alcohol	190
Methyl Alcohol	94
Lead Naphthenate	295

tive members of this class of material along with the changes in consistency in a grease gel brought about by incorporation of the materials into the finished grease. Several gel-enhancing compounds are included in this table for comparison.

In general the final consistencies could be attained by two possible methods of approach, viz.: addition of the additive to the finished grease, or milling of the bentonite complex with a solution of the additive in the oil.

While no one grouping or type of grouping seems responsible for this behavior, all of the known degelling agents are characterized by highly polar structures engendering strong adsorption by the bentonite complex. Degelation may be accomplished by very small proportions of the active materials, and curves relating concentration of additive with gel breakdown show rapid attainment of maximum effect with gradual diminishing of effect with successive increments. No complete postulate seems satisfactory for presentation here.

Emulsion Stabilization

In the field of emulsion technology the literature abounds in references to the use of bentonite in stabilizing emulsions of organic materials in water. Conversion of the bentonite to the organophilic condition reverses this situation and provides a material capable of emulsifying water in oils. In a diesel oil 5 per cent of dimethyl-

Table 6

Concentration of Bentonite Complex Percent	Viscosity at 100° F., SUS	Viscosity at 210° F., SUS	Viscosity Index
0	300	25	95
1	390	67	131
2	513	74	126
3	983	114	124
4	2115	186	120

dioctadecylammonium bentonite has been found capable of emulsifying water in an amount equal to 120 per cent of the oil. Comparable results were obtained with a gel comprising 10 per cent of the same bentonite complex in a solvent refined coastal stock oil of 2,000 SUS viscosity (13). Data presented by Mc Carthy and Finlayson were obtained by adding water in 25 per cent increments to a weighed quantity of the gel in an A.S.T.M. grease worker. After each water addition the mixture was worked for 60 strokes and consistency determined with a grease penetrometer. It was noted that although the gel absorbed considerable water, the effect on consistency up to 125 per cent absorption was slight. Utilization of this characteristic may be visualized in such fields as emulsion type oil base drilling fluids and grease lubricants; in this latter application the resistance of the gelled oil system to the flushing action of water may offer advantages.

Film Formation

Reference to Fig. 1 showing the platy nature of the dispersed particles and to the discussion on forces of cohesion between particles supports the observation that the organic complexes of bentonite have good film forming properties. Hauser first demonstrated film formation by bentonite (3), and Hauser (4), Marsden (17) and others have applied the film forming property to various industrial uses. However, in the use of bentonite it has been necessary to apply aqueous or emulsion systems. With the organophilic products it is possible to incorporate plasticizers, resinous binders and other organic modifying agents directly with the bentonite derivative in a volatile organic liquid which serves as solvent for the organics and dispersant for the film-forming clay complex. Coherent flexible translucent sheet material was readily prepared by dispersing 5 per cent of dodecylammonium bentonite in a mixture of 90 per cent toluene and 10 per cent methanol and allowing the dispersion to dry slowly on an amalgamated tin surface. By use of methylethylketone and toluene, films were made containing small proportions of Vinylite resin VYHH with and without various organic plasticizers. The possible permutations of this method of preparing silicate films are virtually endless.

The characteristics operating in film formation are no doubt responsible in part for

the effect of bentonite complexes upon the load-bearing characteristics of various lubricating fluids. Gels comprising 10 per cent dimethyldioctadecylammonium bentonite in various liquids were made by passage of the mixtures over a 3-roll differential mill, and the load-bearing abilities of these gels were determined on a Timken Wear and Lubricant Tester. This device consists of a hardened steel ring rotated on a spindle against a steel block held against the ring by a lever arm weighted with known and controllable loadings. Table 8 shows that in several oils a notable increase in film strength resulted from inclusion of the clay complex. This result is presumed a contributory effect of the micaceous structure and organic surface coating of the dispersed phase.

Table 8

Oil	Timken Load-Bearing Capacity	
	Oil alone	Oil containing 10 per cent of dimethyldioctadecylammonium bentonite
Castor	20 lb	50 lb
Sulfonated castor	60	90
Cottonseed	10	20
Sperm	35	35
Sulfurized sperm	40	70
Dioctylsebacate	10	15
2000 second coastal stock	5	7
Heavy water white mineral	5	15

The writers acknowledge with thanks the cooperation of members of the Brooklyn and Baroid Sales Division Laboratories of the National Lead Company and of the Lead Fellowship at Mellon Institute in providing data upon which this paper is based. Appreciation is extended to the management of the Baroid Sales Division, National Lead Company, for permission to publish this paper.

Summary

A new class of chemical compound derived by ion exchange reaction of organic salts with bentonite has been made commercially available. The inherent properties of these materials have been outlined and detailed for specific examples.

Particle size and shape have been demonstrated by electronmicrographs showing ultimate particles from an organic dispersion. Particle shape was reflected in birefringence which was numerically expressed in double values for refractive indices of two representative complexes. The flattening effect of the clay complexes in organic coatings was discussed as a function of dispersibility and particle size and shape. Application to reinforcement of rubber was illustrated.

Additional data were presented on the swelling of organophilic bentonites in organic liquids, covering phosphonium, and oxonium as well as ammonium compounds. Swellability was shown to be unrelated to the ionic grouping serving for attachment of organic radicals to the clay and related primarily to organic chain length. Gelation in various organic liquids was illustrated, with a mechanism postulated. Factors involved in effecting dispersion and gelation were taken up, and the marked influence of dispersing additives outlined along with mechanical procedures involved. The degelling effect of other organic compounds was also brought in. Contrary to the oil-emulsifying action of bentonite the reacted clays were shown to emulsify water in oils.

Film formation was described as related to particle shape, and the possible influence of particle shape on load-bearing strength of lubricating oils was brought out.

Industrial applications of these inherent properties and combinations thereof were pointed out.

Zusammenfassung

Eine neue Klasse chemischer Verbindungen, hergestellt durch Ionenaustausch-Reaktionen organischer Salze mit Bentonit, ist heute handelsmäßig zugänglich. Eigenschaften dieses Materials werden teils an spezifischen Beispielen beschrieben. Teilchengröße und -gestalt ist an einer elektronenmikroskopischen Aufnahme demonstriert, in der die Grundpartikeln aus einer organischen Dispersion zu erkennen sind. Die Partikelgestalt spiegelt sich in der Doppelbrechung (Hauptbrechungsindices) wieder. Die glättende Wirkung der Substanzen auf organische Überzüge wird als Funktion von Dispergierbarkeit, Partikelgröße und -gestalt diskutiert, die Anwendung zum Verstärken von Gummi besprochen.

Weiter sind Werte der Quellung der organophilen Bentonite in organischen Flüssigkeiten (Phosphonium- und Oxonium- sowie Ammoniumverbindungen) zusammengestellt. Die Quellbarkeit hängt nicht von der Ionengruppierung, die die organischen Radikale an den Ton bindet, wohl aber von der Länge der organischen Ketten ab. Für die Gelatinierung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wird ein Mechanismus vorgeschlagen. Faktoren, die bei Dispersion und Gelatinierung eine Rolle spielen, sind im Zusammen-

hang mit den daraus resultierenden mechanischen Verarbeitungseigenschaften behandelt. Andere organische Verbindungen können gelaflösend wirken. Während normale Bentonite öl-emulgierend wirken, haben die behandelten Bentonite Wasser in Öl emulgierenden Effekt. Filmbildung wird der Partikelgestalt zugeschrieben, der Einfluß der Partikelgestalt auf die Belastbarkeit von Schmierfilmen wurde festgestellt.

Die Ausführungen enthalten Hinweise auf industrielle Ausnutzung der Sonderheiten dieser Stoffklasse.

References

- 1) Carter, L. W., J. G. Hendricks and Bolley, D. S., U. S. Patent 2, 531, 396 (1950).
- 2) Endell, K. and U. Hoffmann, Monatsh. 78, 258 bis 72 (1948).
- 3) Hauser, E. A. and D. S. Le Beau, J. Phys. Chem. 42, 961—9 (1938).
- 4) Hauser, E. A., U. S. Patent 2, 266, 636 (1941).
- 5) Hauser, E. A., Colloid Chemistry (New York 1950).
- 6) Hauser, E. A., U.S. Patent 2, 531, 427 (1950).
- 7) Hauser, E. A., U.S. Patent 2, 531, 812 (1950).
- 8) Hodson Corp., Chicago, Ill. Brochure on HIVI Lubricant, Bentone Type (May 4, 1951).
- 9) Jordan, J. W., J. Phys. Colloid Chem. 53, 294 bis 306 (1949).
- 10) Jordan, J. W., Mineralogical Mag. 28, 598—605 (1949).
- 11) Jordan, J. W., B. J. Hook and C. M. Finlayson, J. Phys. Colloid Chem. 54, 1196—1208 (1950).
- 12) Jordan, J. W., U.S. Patent 2, 531, 440 (1950).
- 13) McCarthy, P. R. and C. M. Finlayson, National Lubricating Grease Institute Spokesman, (May 1950).
- 14) MacEwan, D. M. C., Trans. Far. Soc. 44, 349—67 (1948).
- 15) MacEwan, D. M. C., Nature 162, 935—6 (1948).
- 16) MacEwan, D. M. C., Bull. Soc. Chim. France 1949, D 37, 40.
- 17) Marsden, J., U.S. Patent 2, 248, 636 (1941).
- 18) Muller, O. P., J. W. Jordan and J. J. Brancato, Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs No. 294, 451—62 (1949).
- 19) Peterson, E. P. and O. P. Muller, U.S. Patent 2, 531, 825 (1950).

Tagungsberichte

Bericht über die 6. Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Coloristen (VTCC) in Baden-Baden vom 6. — 8. Mai 1954

Von Karl Schupp (Badenweiler)

(Eingegangen am 22. Mai 1954)

In seiner Begrüßungsansprache wies der Präsident des VTCC, Prof. Dr.-Ing. Elöd-Badenweiler, darauf hin, daß sich die Textilforschung den Rang einer Wissenschaft erkämpft habe. Er ging dann auf die Probleme ein, die z. Zt. die Forschung in den Betrieben und Instituten besonders beschäftigen; hierzu gehöre vor allen Dingen die Verbesserung der färberischen und sonstigen Gebrauchseigenschaften. In seinen weiteren Ausführungen erläuterte er an Hand von Zahlenmaterial die schwierige finanzielle Lage der deutschen Textilforschung und rich-

tete an Staat und Wirtschaft den Appell, sich mehr für die Forschung zu interessieren und sie tatkräftig zu unterstützen.

Die Reihe der Vorträge begann dann A. Höchtlen-Leverkusen mit dem Thema **Synthetische Makromoleküle und ihre Bedeutung für die Textilveredlung**. Nach einem Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Systematik von Makromolekülen befaßte er sich mit den einzelnen Verwendungszwecken der Sphärokolloide, so der Anwen-

derung von Melaminharz-vorkondensaten für die Knitterfestausrüstung, der wasserlöslichen Polymerisate für Schlichten und der unlöslichen Polymerisate in Form von Dispersionen für Gewebeappreturen. Die letzten haben beim Pigmentdruck- und Pigmentfärbeverfahren Bedeutung erlangt. Auch die Polyaddukte finden in die Gewebeappretur zunehmend Eingang.

Mit dem **molekularen und übermolekularen Aufbau der Seide** befaßte sich O. Kratky-Graz. Mit Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen von denaturierter Seide konnte er die These unterstützen, daß bei Seide I (Seidengel) eine globulare Proteinstruktur vorliege. Wird eingetrocknete Seide I, die nicht dehnbar ist, mit Ameisensäure gequollen, so geht sie in Seide II, die bekannte Faserform, über. Die Auswertung des Röntgendiagramms des Seidenfadens ergibt, daß in den amorphen Bereichen der Seide sich Tyrosin anreichert und dort in den Peptidketten etwa jede 6. Aminosäure ist. Auch Arbeiten von Zahn und Zuber über die Reaktion von bifunktionellen Fluorverbindungen mit Seide zeigen das gleiche Ergebnis.

Investigations into the dyeing of hydrophobic fibres war der Titel des Vortrages von Th. Vickerstaff-Manchester. Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in Terylen ist die Hauptursache der Schwierigkeiten beim Färben dieser Faser. Das Färben bei Temperaturen über 100° C behebt diese Schwierigkeiten am besten; die kinetische Energie der Farbstoffteilchen wird erhöht, und die dichte Struktur der Faser weitet sich etwas. Die Anwendung kleinerer Farbstoffmoleküle, wie es bei den Entwicklungsfarbstoffen der Fall ist, führt auch zum Erfolg. Auch durch die Verwendung von Färbehilfsmitteln, z. B. Diphenyl, wird die Diffusion der Farbstoffe erhöht. Vickerstaff führt dies auf Grund seiner Untersuchungen auf einen Schmiereffekt zurück.

W. Happe-Höchst erläuterte die **Bedeutung der Wasserstoffbrücken bei textilchemischen Vorgängen**. So führte er die Substantivität von Direktfarbstoffen zur Zellulosefaser, die Egalisierungswirkung der Polyglykoläther und die Festigkeit von natürlichen und synthetischen Fasern auf die Wirkung von Wasserstoffbrücken zurück. Bei der Einlagerung von Melaminharzen in Zellulosefasern für die Knitterfestausrüstung werden die Wasserstoffbrücken zwischen den Oxygruppen der Zellulose durch die Harzpartikelchen vor eindringendem Wasser geschützt.

In dem Vortrag **Über elektrische Erscheinungen bei Veredlungsvorgängen in wässrigen Flotten — insbesondere beim Waschvorgang** befaßte sich W. Kling-Düsseldorf mit der Bedeutung der Zetapotentialen von Faser und Schmutz in Lösungen von grenzflächenaktiven Verbindungen (Waschflotte). Anionaktive Produkte erhöhen die negativen Zetapotentialen von Faser und Schmutz. Kationaktive Verbindungen führen schon bei geringen Konzentrationen zur Umladung und ergeben bei weiterem Zusatz ein stark positives Potential, man spricht auch von einer Inversion der Waschwirkung. Die gute Waschwirkung von nichtionogenen Verbindungen kann mit den elektrischen Erscheinungen nicht erklärt werden.

Die Bedeutung der **Aufnahme von Remissionskurven für die Bestimmung von Aufziehgraden**,

Naßecktheiten, Egalisierung und Lichtecktheiten von Farbstoffen kam in dem Vortrag von O. Koch-Leverkusen zur Sprache. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion gelingt die Auswertung der Ergebnisse. Bei der quantitativen Bestimmung von Farbdifferenzen, wie es beim Mustern notwendig ist, muß die Normalreizfunktion des menschlichen Auges berücksichtigt werden.

J. Eisele-Ludwigshafen wies in seinem Vortrag über **Versuche mit Redox-Potential-Messungen auf textilchemischem Gebiet** darauf hin, daß beim Behandeln von Baumwolle in alkalischen Lösungen beträchtliche Redoxpotentiale auftreten, die natürlich auch von der Art der umgebenden Atmosphäre beeinflußt werden. Er erläuterte ferner Potentialkurven von Küpenfarbstoffen und definierte das hierbei auftretende Leukopotential als den Punkt, an dem die Lösung mit oxydiertem Farbstoff gesättigt ist.

Über **Das Redoxpotential und seine Bedeutung in der Küpen-Kontinue-Färberei** wurde von K. Neufang-Leverkusen referiert. An Hand von Potentialmessungen im Dämpfer und auf der laufenden Ware unmittelbar nach Austritt aus dem Dämpfer kann aus der Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Werten, vorausgesetzt daß der pH-Wert im Chemikalienfoulard konstant gehalten wird, auf ein Fehlen von Alkali oder Hydrosulfit geschlossen werden.

Über Untersuchungen **Über die Beständigkeit von Rongalit in Druckpasten und in Drucken vor dem Dämpfen** berichtete A. Janson-Ludwigshafen. Er zeigte das Zerfallsschema von Rongalit auf und wies darauf hin, daß die Zersetzung durch eine Reihe von Schwermetallsalzen katalytisch begünstigt wird. Diese Katalyse kann man durch Zugabe komplexbildender Stoffe zurückdrängen. Drucke können dann ohne Zersetzung des Rongalits aufbewahrt werden, wenn man sie rasch trocknet und bei geringer Luftfeuchtigkeit lagert.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt H. Rath-Reutlingen in seinem Vortrag über **Die Faserschädigung durch Rongalitätzen und ihre Verhinderung**. Er stellt die Forderung auf, die Drucke nicht nur vor dem Dämpfen, sondern auch danach trocken zu lagern, da stets mit Überschuß an Rongalit gearbeitet wird, der im Dämpfer nicht restlos umgesetzt wird.

In seinem Vortrag **Über Stückfärberei und Ausrüstung von Polyacrylnitrilgeweben** geht J. Müller-Frankfurt/M.-Fechenheim auf die Schwierigkeiten beim Färben von Polyacrylnitrilgeweben ein und schildert das bei den Cassella Farbwerken Mainkur eingeführte Verfahren der Druckdämpfung. Diese Methode ist auf verschiedene Farbstoffklassen anwendbar. Ein neues Verfahren ermöglicht es, bei Verwendung neuartiger Hilfsmittel in Gestalt organophiler, wasserunlöslicher Estersalze auch bei Färbetemperaturen unter 100° C zu guten Färbungen zu gelangen.

R. Löwenfeld-Offenbach beschreibt in seinem Vortrag **über die Wirkung des Formaldehyds bei der Naphtol-AS-Färbung von Polyamid- und Acetatseide** die Reaktion von Naphtol-AS mit Formaldehyd zu einer Methylolverbindung, die dann in organischer Phase unter Formaldehydabspaltung und Bildung einer Methylenbrücke mit sich selbst kon-

densiert. Polyamid- und Acetatseide wirken, im Gegensatz zur Baumwolle, bei der die Reaktion nicht auftritt, als organisches Lösungsmittel. Diese Methylenverbindung führt zu wesentlich schlechteren Färbungen als Naphthol-AS selbst.

Im letzten Vortrag weist B. Kramer-Stuttgart auf die **Bedeutung der Diffusionsvorgänge beim**

Färben von Polyamiden mit Küpen- und Metallkomplexfarbstoffen hin. Da der Diffusionskoeffizient die Geschwindigkeit der Färbung bestimmt, können solche Farbstoffe gut kombiniert werden, deren Diffusionskoeffizient etwa die gleiche Größe besitzt. Dies stimmt mit den Erfahrungen der Praxis gut überein. Die Messungen wurden an Polyamidklötzchen ausgeführt.

Bericht über die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 26. – 28. April 1954 in Detmold

Von M. Ulmann (Berlin-Dahlem)

(Eingegangen am 10. Mai 1954)

Die Stärketagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung wurde von rund 200 Teilnehmern besucht, von denen $\frac{1}{3}$ aus 14 verschiedenen Staaten des Auslandes stammten. Von den gehaltenen insgesamt 19 Fachvorträgen aus dem Gebiet der Stärkeforschung, der Stärkegewinnung und Technik, der Stärkederivate und der Analytik berühren nachstehende 5 Themen der Abteilung Forschung das Arbeitsgebiet der Kolloidzeitschrift.

M. Samec-Ljubljana (Jugoslawien): **Die Retrogradation der Stärke im Ultrarotspektrum.** Nach Hinweis auf die großen experimentellen Schwierigkeiten, die eine Messung des Ultrarotspektrums der Stärke erschweren, werden zahlreiche Aufnahmen von Absorptionsspektren von verschieden behandelten und verschieden gealterten Stärken von Kartoffel, Weizen und Mais gebracht. Deutlich tritt ein Einfluß der Alterung der Stärke auf bestimmte Atomgruppierungen innerhalb der Stärkemoleküle hervor. So bedingt Altern eine Steigerung des Einflusses der CH-Schwingungen, auch die O führenden Gruppen zeigen Änderungen. Bei der Retrogradation handelt es sich nach diesen Untersuchungen jedenfalls nicht um eine Rückbildung der Stärkesubstanz.

E. Lindemann-Detmold: **Neuere Untersuchungen über die Substratspezifität von Alpha-, Beta-, Maceransamylase und Phosphorylase.** Um bei den Untersuchungen den störenden Einfluß der Retrogradation der Stärke auszuschalten, wurde in wässrigen Lösungen mit Zusatz von 10% Formamid gearbeitet. Während einige Fermente bei Gegenwart von Formamid aktiv bleiben, werden andere gehemmt, doch läßt sich diese Hemmwirkung durch Vergrößerung der Fermentmenge „ausschalten“. Es wurde der Einfluß von Gestalt, von sterischen Änderungen und von Substituenten der Stärke auf die fermentative Angreifbarkeit untersucht. Von den 4 herangezogenen Fermenten erwiesen sich Alpha- und Maceransamylase als recht unspezifisch, während Beta- und Phosphorylase sich spezifisch verhalten.

M. Ulmann-Potsdam-Rehbrücke: **Die verschiedenen Strukturelemente der Stärke.** Neben dem Amylopektin und der Amylose kommt auch dem Wasser eine wesentliche Rolle als Strukturelement der Stärke zu. Durch Ultrarotbestrahlung gelingt es, das verschiedene Wasser der Stärke nacheinander stufenweise zu entfernen. Auf chromatographischem Wege mit Hilfe einer Al_2O_3 -Säule läßt sich zeigen, daß auch noch in 0,025%igen Kartoffelstärkelösungen Assoziate vorliegen. Werden Amylose und Amylopektin aus dem Stärkeverbande isoliert, so zeigen sie gegenüber ihrem ursprünglichen Zustande auf dem Chromatogramm wesentliche Veränderungen, was erneut auf die leichte Veränderlichkeit dieser Grundstrukturelemente der Stärke hinweist.

F. F. W. Dux-Richmond (England): **Zur Molekularstruktur der kaltwasserlöslichen Stärken.** Es wird nachgewiesen, daß man es bei durch NaOH-Behandlung und Walzentrocknung erhaltenen Quellstärken mit Kettenstreckungen und Kettenverkürzungen zu tun hat. Entsprechende mit Amylose und Amylopektin durchgeführte Versuche ergeben gleichfalls wesentliche Kettenverkürzungen.

H. Wegener-Berlin: **Viskositätsanforderungen und Viskositätsmessungen bei Stärke.** Unter Heranziehung von 3 verschiedenen Sorten von Kartoffelstärkemehl wird gezeigt, daß sich verschiedene Verfahren der Viskositätsmessung nicht miteinander vergleichen lassen, da insbesondere die verschiedenen Apparate verschieden stark auf Unterschiede in den Eigentümlichkeiten der Stärkelösungen ansprechen. Auf die Schwierigkeit, Stärkelösungen reproduzierbar herzustellen, wird erneut hingewiesen, wobei empfohlen wird, die Stärkelösungen mit einem künstlich gemischten Brauchwasser anzusetzen.

Die Themen der übrigen Vorträge behandeln insbesondere technologische Fragen der Stärkefabrikation und der Gewinnung von Stärkesirup, wie auch einige analytische Fragen.

Chemistry and Physics of Synthetic Fibres (Chemie und Physik der Synthetischen Fasern)

Tagung der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group (unter besonderer Mitwirkung der I. C. I., British Celanese, British Nylon Spinners, BX Plastics und Courtaulds); vom 24. – 26. 3. 1954 in London unter dem Vorsitz von J. R. Whinfield (Erfinder der Terylenfaser, I. C. I.), Professor J. B. Speakman, dem bekannten Wollforscher und J. Wilson (British Rayon Research Association)

Von A. Sippel (Freiburg/Br.)

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Zum Einführungsvortrag des bekannten Dr. Rowland Hill (Terylene Council I. C. I.) **Chemical Aspects of Fibres** (Chemische Betrachtungen bei Fasern) vergleiche die ausgezeichnete Darstellung dieses Autors in J. Soc. Dyers Col. **68**, 158 (1952).

J. W. Fisher (British Celanese): **Polyaminotriazoles as Fibre Forming Materials** (Polyaminotriazole als faserbildende Rohstoffe). Während die reinen Polytriazole zu niedrig und die reinen Polyhydrazide zu hoch schmelzen, besitzen die aus Sebacinsäure mittels eines Überschusses von Hydrazin (Acetamid als Antikatalysator) hergestellten Polyaminotriazole einen Smp. von 256–260° C und ähnliche Dichte und Löslichkeit wie die Polyamide und werden ähnlich wie diese unter Einschnürung verstreckt. Die Polymeren sehr niedriger Polymerisationsgrade sind wasserlöslich. Ein besonderer Vorteil kann in dem verhältnismäßig hohen Elastizitätsmodul erblickt werden, welcher zwischen demjenigen von Terylen und Nylon liegt; die Einfrier-temperatur liegt höher als bei jenen. Die Schmelzpunkte sinken mit zunehmender Anzahl der CH₂-Gruppen der Dikarbonsäure.

W. E. F. Naismith (I. C. I. Nobel Division, Ardil Fibre Factory): **The Chemical Denaturation of Groundnut Protein and Fibre Formation** (Die chemische Denaturierung von Erdnußprotein und die Faserbildung). Bei der Behandlung der Spinnlösungen mit Harnstoff oder gewissen stark dissoziierten Basen sowie mit Guanidinhydrochlorid oder Guanidinthiocyanat tritt eine technisch erwünschte Viskositätssteigerung ein, die ihre Ursache in einer Zunahme der Asymmetrie im Bau des Eiweißmoleküls hat.

A. B. Meggy (Univ. Leeds): **The Free Energy of Formation of the Amide Bond** (Die freie Energie der Bildung der Amidbindung). In dem Gleichgewicht zwischen Monomerem (Caprolactam), Polymerem und Wasser besteht unter gewissen Voraussetzungen ein linearer Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und reziproker Temperatur T . Zwischen dem Polymerisationsgrad n , der Temperatur T und dem Partialdruck p des Wasserdampfes besteht die Beziehung: $\log n = 4,68 - 1260/T - (\log p)/2$. Wenn die Polymerisation nahezu beendet ist und die wässrige Phase wenig Monomeres enthält, gilt:

$$\log p = -2943/T - 3,937 \log T + 17,95$$

und für den Polymerisationsgrad n :

$$\log (n - \frac{1}{2}) = -4,30 + 212/T + 1,97 \log T$$

Für die Polymerisation anderer Aminosäuren sowie für die Bildung von Polyureiden gelten z. T. ähnliche Beziehungen.

Es werden die Wärmetönungen ΔH , die Entropien ΔS und die freien Energien ΔF für die Bildung der Amidbindung berechnet.

L. B. Morgan (I. C. I.): **Crystallisation Phenomena in Fibre Forming Polymers** (Kristallisationserscheinungen bei faserbildenden Polymeren). Es wird spiralförmiger Bau und spiralförmige Anordnung der Makromoleküle bei der Sphärolithbildung angenommen. Diese Vorstellungen werden an Hand zahlreicher Bilder erläutert und die Konsequenzen für den Fall nachträglicher Reckung erörtert.

G. Meacock (British Nylon Spinners): **Production of Fibres from 66, 610 and 6 Polyamides**. (Herstellung von Fasern aus Nylon, aus dem Kondensationsprodukt aus Sebacinsäure und Hexamethylen-diamin und aus Perlon). Der thermische Abbau der Kondensationsprodukte bzw. Polymerisate wird an Hand der Endgruppenbestimmung untersucht. Die Aminogruppen werden nach Auflösen in Phenol/Methanol durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Thymolblau als Indikator nachgewiesen, die Carboxylgruppen dagegen nach Auflösung in siedendem Benzylalkohol durch Titration mittels KOH, das in Methanol/Glykol aufgelöst ist. Nach 20 Stunden bei 293° C ist der Abbau bei Nylon am stärksten, wie die Abnahme der relativen Viskosität und die Zunahme der Anzahl freier Aminogruppen ausweist; eine Zunahme der Anzahl freier Carboxylgruppen kann infolge CO₂-Abspaltung nicht nachgewiesen werden.

Bei Perlon wird der Spinnvorgang durch das Auftreten von Caprolactamkristallen gestört. Es werden etwa 10% Monomeres im Gleichgewicht vorgefunden. Im Prinzip kann in allen drei Fällen das Verspinnen gleichartig erfolgen. Es werden an den Produkten folgende Eigenschaften festgestellt:

Eigenschaft	Nylon	Kondensations- produkt aus Se- bacinsäure und Hexamethylen- diamin	Perlon
Elastizitätsmodul bei kleinen Dehnungen	33	31	21
Derselbe nach dem Kochen	18	25	9
Wassergehalt	4,1	2,6	4,2

I. Marshall und A. B. Thompson (I. C. I. Terylene Council): **The Drawing of Terylene** (Kaltverstrecken von Terylen). Während das Kraft-Diagramm der kautschukähnlichen Fasern einen monodromen Kurvenverlauf hat, also kein Umkehrpunkt in der Kurve auftritt, tritt bei denjenigen Fasern, die beim Verstrecken eine Einschnürung aufweisen, ein Maximum auf, auf welches eine Periode der Längung bei konstanter Spannung folgt. Dieser

letztere Zustand entspricht dem stationären Zustand der scheinbar ruhenden Einschnürungsstelle zwischen Liefer- und Abzugswalze bei der technischen Verstreckung. Durch Anwendung eines Temperaturgefälles kann die Lage der Einschnürungsstellen fixiert werden. Umgekehrt kann an der Tendenz der Einschnürungsstelle, vorwärts oder rückwärts zu wandern, erkannt werden, ob der „natürliche Streckfaktor“ (natural draw ratio), nämlich derjenige, welcher der angewandten Temperatur und Spannung entspricht, über- bzw. unterschritten wird. Der Zusammenhang zwischen Streckfaktor, Temperatur und Spannung wurde bei Terylen im Bereich von 20–120° C, 5–100 g Spannung und bis zu einem Streckfaktor von 4,5 eingehend untersucht und in einem dreidimensionalen Bild dargestellt.

J. Jack und R. A. Horsley: **The Extrusion and Properties of „Saran“ Monofilaments** (Auspressen und Eigenschaften von Saran-Einzelfäden). Beim Schmelzspinnen von Saran (Poly-äthylidenchlorid) muß die hohe Temperaturempfindlichkeit und die bei hohen Temperaturen besonders große Kristallisationsneigung beachtet werden. Letztere gefährdet die Nachverstreckung. Daher wird in einem dreistufig mittels Dampfmantel beheizten Spinnkopf die Spinnmasse so rasch gefördert, daß sie nur eine Minute der hohen Temperatur ausgesetzt bleibt. Ferner beträgt der Abstand zwischen Fadenaustritt aus der Düse und dem kalten zum Abschrecken bestimmten Bad nur ca. 5 cm. Die Länge des Bades richtet sich nach dem Einzelfaserdurchmesser und beträgt bei einer Abzugsgeschwindigkeit von ca. 8 m/min mindestens 60 cm. Dann schließt sich eine Verstreckung 4 : 1 an.

A. R. Urquhart (Shirley Institute): **Cellulose Acetate as a Raw Material for Rayon Production**

(Zelluloseacetat als Rohstoff für die Chemiefasererzeugung). Ein ganz besonderer Vorteil der Acetatfaser ist der „Griff“, der durch die „Compliance“ (Schmiegsamkeit), d. i. die Differenz der reziproken Werte des Elastizitätsmoduls bei 5 bzw. 10% Dehnung, z. T. erfaßt werden kann. Acetatfaser steht hinsichtlich dieser Größe in einer Gruppe mit Wolle und anderen Proteinfasern, von denen sie sich wiederum vorteilhaft durch ihre etwas bessere Elastizität unterscheidet.

T. H. Morton (Courtaulds Ltd.): **Textile Properties of Synthetic Fibres** (Textile Eigenschaften synthetischer Fasern). Es wird ein Überblick über die für die Beurteilung wichtigen Eigenschaften gegeben, und die einzelnen Fasern werden hinsichtlich der wichtigsten Eigenschaften benotet.

J. Mann und H. J. Marrinan (Brit. Rayon Research Assoc.): **Hydrogen Bonding in the Crystalline Regions of Cellulose** (Wasserstoffbrückenbindung in den kristallinen Bereichen von Zellulose). Die einer Bindung zwischen zwei Atomen zugehörige Ultrarotfrequenz ist sowohl von der Masse wie dem Abstand der Atome abhängig. Da in den kristallinen Bereichen die zu den Wasserstoffbrücken gehörigen Abstände der Sauerstoffatome ziemlich einheitlich sind, sind hierfür nur wenige konstante Frequenzen zu erwarten. Sie werden indes überlagert durch die verwaschenen Frequenzen, die zu den sehr uneinheitlichen O...O-Abständen der amorphen Bereiche gehören. Diese lassen sich jedoch durch Austausch der zugehörigen Wasserstoffatome gegen Deuterium-Atome abtrennen, d. h. nach längeren Wellen hin verschieben.

Die Vorträge werden im Journal of Applied Chemistry demnächst im Druck erscheinen.

Bücherbesprechungen

Kolloidchemisches Taschenbuch. Von A. Kuhn-Frankfurt/Main. XV/519 Seiten mit 143 Abb. (Leipzig 1953, Akademische Verlagsges. Geest u. Portig). Preis: geb. DM 24,—.

Nach knapp 5 Jahren folgt der dritten nun die vierte Auflage, so daß sich ein weiteres Urteil über den Wert des Taschenbuches eigentlich erübrigt. In dieser neuen Auflage wurden viele Kapitel einer eingehenden Umarbeitung unterzogen. Der Umfang wurde um 50 Seiten erhöht, ohne jedoch, infolge dünneren Papiers, die Dicke des Buches zu ändern. Überall finden sich kleine, den Wert in Bezug auf neuere Forschungsergebnisse ergänzende Einfügungen. Das Taschenbuch kann weiterhin als ausgezeichnete Ratgeber zum Gebrauch im Labor und zur raschen Information bestens empfohlen werden.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Die Physik der Hochpolymeren. Band II. Das Makromolekül in Lösungen. Von H. A. Stuart-Hannover. XX/728 Seiten (Berlin 1953, Springer Verlag). Preis: DM 89,60.

Mit diesem Buch liegt der zweite Band eines Werkes vor, das der Physik der Hochpolymeren gewidmet ist und dessen erster Band: „Die Struktur des freien Moleküls“ in der Kolloid-Z. **131**, 46 (1953) schon gewürdigt wurde. In diesem zweiten Band werden die Eigenschaften der Makromoleküle in

Lösungen behandelt. Im Gegensatz zum ersten Band, der weitgehend vom Herausgeber selbst geschrieben wurde, sind hier die einzelnen Abschnitte von namhaften Sachkennern bzw. in Zusammenarbeit mit dem Herausgeber verfaßt. Die Aufgliederung erfolgt in zwei Hauptteile. Der erste behandelt die allgemeinen Eigenschaften der Lösungen von Makromolekülen, der zweite Teil ist besonders denjenigen Untersuchungsmethoden gewidmet, die eigens für Konstitutionsuntersuchungen an Makromolekülen entwickelt wurden. Im Vordergrund stehen zunächst die thermodynamischen und statistischen Betrachtungen der Hochmolekularen. Kortüm und Buchholz-Meisenheimer haben die Einführung in die Thermodynamik der Mischungen übernommen. Im Anschluß hieran behandelt Münster die Statistik der Mischungen sowohl kleiner, wie großer Moleküle. Es folgt die Behandlung von Löslichkeit und Quellung. Im 4. Kapitel, verfaßt von Jost, werden die kinetischen und Transporterscheinungen, insbesondere die Permeation betrachtet. Die Kapitel 5 und 6, verfaßt von Peterlin, behandeln Viskosität und Lichtstreuung. Es ist besonders instruktiv, daß in allen diesen Fällen das Verhalten der kleinen Moleküle dem Verhalten der makromolekularen Lösungen gegenübergestellt wird, so daß die Auswirkung der Verkettung zu Molekülen deutlich hervortritt.

Nach einer einleitenden Bemerkung über die bei Makromolekülen wesentlichen Parameter (Stuart) behandelt G. V. Schulz die osmotischen Erscheinungen, Hengstenberg die Sedimentation und die Diffusion, Stuart die Lichtstreuung, Kratky und Porod die Röntgenkleinwinkelstreuung, Peterlin Zusammenhang von Viskosität und Form der Moleküle. Es folgen weiter Betrachtungen über Doppelbrechung, dielektrische Dispersion und die allgemeinen Aussagen zur Form und Beweglichkeit der Fadenmoleküle in Lösung. (Letzteres von Stuart zusammen mit Peterlin und Juilfs). Die Polyelektrolyte werden von Straus und Fuoss, die Proteinmoleküle von Schramm in einem besonderen Kapitel behandelt. Den Abschluß bringt die Beschreibung der Molekulargewichtsverteilungen durch G. V. Schulz. Mit diesem zweiten Band werden die Voraussetzungen für die Kenntnis des einzelnen isolierten Makromoleküls, vor allem im Unterschied zum kleinen Molekül geschaffen, die für jede weitere Diskussion z. B. der Eigenschaften makromolekularer Stoffe in kompaktem Zustand notwendig, obwohl noch nicht immer ausreichend sind. Besonderer Wert ist mit Recht auf die thermodynamische und statistische Seite gelegt, da ohne diese Grundlagen ein Verständnis des Verhaltens Hochpolymerer stets lückenhaft bleiben müßte. Die einschlägige Literatur wird bis in die neueste Zeit in zahlreichen Zitaten erfaßt.

Auch dieser zweite Band der „Physik der Hochpolymeren“ stellt für jeden Bearbeiter von Problemen auf dem Gebiete der Makromoleküle ein unentbehrliches Hilfsmittel dar. Der Verlag sorgte in bekannter Weise für beste Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Theories of Viscoelasticity. Von Bernhard Gross. 74 Seiten, 12 Abb. (Paris 1953, Hermann & Cie.).

Die kurze Broschüre vom Umfang 70 Seiten gibt eine Darstellung der Grundlagen und der Struktur des mathematischen Rahmens, der allen Theorien des linearen viskoelastischen Verhaltens gemeinsam ist. Man muß eigentlich sagen, daß es sich damit keineswegs auf Viskoelastizität beschränkt, sondern eben das mathematische Gerüst für Relaxationsvorgänge im linearen Bereich ganz allgemein darstellt. Die Formeln sind ebenso auf mechanische, wie auf elektrische und andere Mechanismen anwendbar. Es wird schließlich das Umrechnungsschema zwischen den verschiedenen beim Relaxationsverhalten eine Rolle spielenden Funktionen angegeben: der Zusammenhang zwischen komplexem E-Modul bzw. komplexer Nachgiebigkeit bei periodischer Beanspruchung zur Relaxationsfunktion bzw. Kriechfunktion bei Be- und Entlastungsversuchen (Aufladungs- und Entladungsversuchen im elektrischen Fall), sowie der Zusammenhang beider Funktionsgruppen zu den entsprechenden Spektren, dem Relaxations- und dem Retardationsspektrum. Hierbei unterscheiden sich E-Modul und Nachgiebigkeit, Relaxation und Kriechen, Relaxationsspektrum und Retardationsspektrum durch die Wahl der vorgegebenen Größe, z. B. vorgegebener Verlauf entweder der Spannung oder der Verformung. Die zwischen sämtlichen Funktionen, auch zwischen den beiden Funktionsgruppen Relaxation und Retardation bestehenden Transformationen sind in allen Einzelheiten abgeleitet und zusammengestellt. Die gegebenen Zusammenhänge werden schließlich an einigen Beispielen illustriert.

Der Autor, als einer der ersten Kenner sowohl des mechanischen, als auch des elektrischen An-

wendungsbereiches dieser Theorien, hat es verstanden, in außerordentlich klarer Weise dieses mathematische Gerüst und die bei der Behandlung der Relaxationserscheinungen auftretenden Probleme darzustellen. Das Buch ist jedem, der sich mit dielektrischer Relaxation oder viskoelastischem Verhalten beschäftigt, als Handwerkszeug bei der Auswertung ein unentbehrliches Hilfsmittel.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Jahrhundert der Kunststoffe in Wort und Bild.

Von E. Barth, von Wehrenalp und Hj. Saechtling. 564 Seiten mit 1134 Abb. und 36 Vierfarbentafeln (Düsseldorf 1953, Econ Verlag GmbH). Preis: DM 26,—.

Das vorliegende Buch nennt sich ein Bildwerk in 4 Sprachen. Es enthält gemeinverständliche Aufsätze von verschiedenen Fachleuten über die Bedeutung und über die Anwendung der Kunststoffe im täglichen Leben und in der Technik. In zahlreichen, teils farbigen Reproduktionen werden Beispiele gegeben. Man kann es gewissermaßen als deutsches Gegenstück zu „Modern Plastics Encyclopedia and Engineer's Handbook“ betrachten (besprochen 116, 49, 1950).

F. H. Müller (Marburg/L.)

Chemische Textilfasern, Filme und Folien. (Grundlagen und Technologie). Von R. Pummerer-Erlangen. 1464 Seiten (Stuttgart 1951–1953, Verlag Ferdinand Enke). Preis: geb. DM 188,—.

Das in neun Lieferungen in den Jahren von 1951 bis 1953 erschienene Werk bringt einen Überblick über das gesamte Gebiete der Fasern, sowie der Filme und Folien. Es wurden für die Darstellung jeweils namhafte Kenner und Forscher auf dem betreffenden Gebiet oder der einschlägigen Industrie gewonnen.

Nach einem einleitenden Abschnitt von Pummerer selbst folgt zunächst die Behandlung von Fasern aus Zellulose und deren Ester. K. Freudenberg bespricht die Konstellation und Struktur der Zellulose ausgehend von den Forschungen auf dem Gebiete des Zuckers, während Kratky die Überstruktur der Zellulose behandelt. Hierbei werden eingehend sowohl die verschiedenen Gittermodelle, als auch die Untersuchungen des kristallin-amorphen Verhältnisses, wie auch die Auswirkung der Blättchengestalt der Kristallite auf Orientierungen und damit die Eigenschaften weitgehend berücksichtigt. In den weiteren Kapiteln werden von Overbeck die Zellstoffgewinnung und die verschiedenen Spinnverfahren durch Lieser, Wichert und Werner diskutiert. Hierbei sind eingehend die technischen Vorgänge neben dem Chemismus behandelt. In einem nächsten Abschnitt behandelt H. Zahn die Alginatfaser. Das dritte Kapitel ist Fasern aus Eiweißmaterial gewidmet, geschrieben von Fröhlich, mit einem Anhang über Schläuche und Fäden aus Hautabfällen. Es folgt nun ein großes Kapitel über synthetische Fasern unter Mitwirkung von H. Rein, Davidshöfer, Rinke, Trefz, Schlack und Kunz. Beginnend mit der Polyvinylchloridfaser werden die Fasern aus Vinylchlorid und Vinylacetat (Vinyon), sowie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid (Saran) behandelt. Die Polyakrylnitrilfaser (Orlon), zu der grundlegende Arbeiten bekanntlich gleichzeitig mit Dupont in Deutschland von H. Rein u. a. geleistet wurden, die Polyurethanfaser und die Terylenfaser werden ebenso wie die Fasern aus Polyvinylalkohol besprochen. Ein besonders ausgiebiges Kapitel ist schließlich den Polyamidfasern Nylon und Perlon vorbehalten.

Überall findet man Angaben über die wichtigsten Eigenschaften und bei der Herstellung zu beachtende Eigenarten. Der nächste Abschnitt von Gensel ist dem Schlichten gewidmet, ein weiterer von Littmann der Verarbeitung und dem Einsatz der verschiedenen Fasern unter Berücksichtigung der Sondereigenschaften der verschiedenen Produkte. Es folgt ein Absatz über das Färben von Köster und das Bedrucken von Monheim. In den beiden letzten Abschnitten wird die gesamte Technik sehr ausgiebig behandelt. Auch die Ausrüstung und das Waschen und Bleichen (Gensel) wird ausgiebig behandelt. Es folgt ein besonderer Abschnitt über textile Glasfäden von Koch, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Die beiden letzten Abschnitte zu den Fasern sind der analytisch-chemischen und der mechanisch-technologischen Prüfung gewidmet (Windeck-Schulze und Böhringer). Die beiden letzten Lieferungen enthalten die Prüfungen von Kunststoffen (Buchner und H. Müller), sowie die Herstellung von Folien aus Zellulose und deren Estern (Buchner, Bodenstern, Werner) und im letzten Abschnitt die Folien aus synthetischem Material (Schwarz, Ohlinger, Roell, H. Horn, Möller, Fikentscher, O. Horn, Starck und A. Müller). Auch in diesem Kapitel über die Folien werden alle wichtigen Eigenschaften bei der Prüfung und die schon lange bekannten wie auch die neuesten Materialien behandelt. So findet man einen langen Abschnitt über die Zelluloidfolie und das Triacetat, über Polyäthylen, Polyisobutylene, Polyvinylacetat, PVC und Polyamid, sowie über die Herstellung von Styroflexfolien und -fäden. Das vorstehende Werk ist gleichsam das Handbuch zum Nachschlagen über das gesamte Gebiet der chemischen Textilfasern. Filme und Folien. Wie aus den angeführten Namen zu erkennen, wurde jeder Teilabschnitt von ersten Fachleuten und Praktikern auf dem jeweiligen Gebiet behandelt. Ausführliche Register über Autoren (und Firmen), sowie ein Sachregister machen es zu einem unentbehrlichen Nachschlagewerk für jeden, der auf diesem Gebiete arbeitet oder diese Produkte anwendet. Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung. F. H. Müller (Marburg/L.)

The structure of textile fibres. An introductory study. (Die Struktur der Textilfasern. Eine Einführung). Herausgegeben von A. R. Urquhart-Lancaster und F. O. Howitt-Leeds. 165 Seiten mit 33 Photos und zahlreichen Figuren und Tabellen (Manchester 1953, The Textile Institute). Preis: geb. \$ 1.75.

Obwohl das Buch sich nicht an die Spezialisten der Faserforschung wendet, sondern dazu bestimmt ist, Gebildeten verschiedenster Berufe aber auch dem Chemiker oder Techniker, der sich erstmalig mit Fragen des Faserfeinbaus befaßt, eine allgemeinverständliche Einführung zu geben, sind doch sämtliche einzelnen Kapitel von bekannten englischen Fachleuten verfaßt, was für eine sachlich einwandfreie Darstellung auch in der populär-wissenschaftlichen Form bürgt. Auch der Spezialist für synthetische Fasern wird mit Gewinn und Genau Naturfaserprobleme vorgetragen finden, für die er sich bisher weniger interessiert hat, und vice versa. Von 13 Kapiteln behandeln 3 allgemeine Strukturprobleme, 5 sind den Naturfasern, 4 den halbsynthetischen Fasern und eines den vollsynthetischen Fasern gewidmet. Die Darstellung ist außerordentlich anschaulich, nicht zuletzt durch treffliche Illustrationen. Hierzu kommen eine große Anzahl ausgezeichneten Photos von Faser-Aufsichten, -Schnitten, Röntgendiagrammen usw. Eine Übersetzung ins Deutsche wäre nur zu wünschen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

The development of some man-made fibres (Die Entwicklung einiger Kunstfasern). Von A. R. Urquhart, H. J. Hegar und G. Loasby-Lancaster. 79 Seiten mit 21 Photos, 3 Figuren und 4 Tabellen (Manchester 1952, The Textile Institute). Preis geb. 12/6 d.

Die Faserforschung ist heute schon 100 Jahre alt; wenn man die Vorschläge von Hooke und Réaumur zur Erzeugung künstlicher Fasern einbezieht, so ist sie noch wesentlich älter. Es ist also an der Zeit, nicht nur Geschichte zu schreiben, sondern auch richtungsweisendes Schrifttum zu sammeln. Es ist nicht von ungefähr, daß eine solche geschichtliche Studie aus dem Lande kommt, in dessen Geschichte die Textiltechnik die größte Rolle gespielt hat und die Textilwirtschaft heute noch maßgebend ist. Daß das Textile Institute diese schöne geschichtliche Studie herausgebracht hat, ist Bürgschaft genug für Niveau. Nur am Rande sei vermerkt, daß Loasby sich ehrlich bemüht, den deutschen Anteil an der Entwicklung synthetischer Fasern zu würdigen, mit vollem Erfolg bei Polyvinylchlorid und den Polyamiden, mit etwas geringerem bei Polyacrylnitril. Jeder Fachmann wird dieses Büchlein mit Interesse und Freude lesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fiber microscopy (Fasermikroskopie). Von A. N. J. Heyn-Clemson, South Carolina. 407 Seiten mit 12 Seiten Fasermikrophotos, 38 Figuren. Interscience Manuals Nr. 2 (New York 1954, Interscience Publishers, Inc.). Preis geb. \$ 5.50.

Der Autor Professor Heyn ist als hervorragender Fachmann auf dem Gebiet der Textilfasern schon seit langem durch seine Untersuchungen über die Röntgen-Kleinwinkelstreuung der Fasern bekannt, die er durch vergleichende Untersuchung verschiedenartiger Fasern unter verschiedenen Bedingungen außerordentlich gefördert hat. Das Buch „Fasermikroskopie“ füllt eine seit langem spürbare Lücke nicht etwa deswegen aus, weil es an Darstellungen der mikroskopischen Technik schlechthin gefehlt hätte, sondern vielmehr an einer eingehenden Darstellung der den einzelnen Faserarten, insbesondere den einzelnen modernen synthetischen Fasern gemäßen Technik samt den ergänzenden einfachen Untersuchungen chemischer Art (ohne das Thema zu einer Enzyklopädie der Untersuchung von Fasergemischen auszuweiten). Sieht man sich in der Literatur über den Gebrauch des Mikroskops etwa auf dem Gebiet der Botanik und der Medizin um, so wird der Mangel offenkundig, der bisher auf textilem Gebiet bestanden hat. Wir erinnern uns gerne, daß schon das Manual Nr. 1 dieser Reihe es ausgezeichnet verstanden hat, einen Leitfaden der Theorie auf der Grundlage fesselnder Beispiele zu geben. Dasselbe ist hier der Fall. Nur etwa ein Viertel des Buchumfanges befaßt sich (außerordentlich anschaulich und keineswegs ermüdend) mit Bau und Wirkungsweise der verschiedenen Mikroskop-Gattungen (auch Polarisationsmikroskop einschließlich Messungen von Brechungsindices, Phasenkontrastmikroskop usw.), die übrigen Seiten machen den Stoff lebendig durch Beispiele und Aufgaben, die kennzeichnend für die große Erfahrung des Verfassers sind. Mit seinen 172 Praktikums-Aufgaben stellt das Büchlein einen regelrechten Lehrgang dar. Die leichtere Hälfte der Aufgaben (besonders gekennzeichnet) entspricht etwa einem Lehrstoff von 3 Monaten. In Anbetracht dieses stofflichen Umfangs stellt die Kürze und Verständlichkeit der Darstellung eine ganz besondere Leistung dar. Zahlreiche Verweisungen auf inhaltliche Zusammenhänge mit anderen Kapiteln und Beispielen sind für den praktischen Gebrauch in den Industrielaboratorien ebenso wertvoll wie in den Fachschulen. An die einzelnen Kapitel schließen sich sehr gründliche und umfang-

reiche Literaturzusammenstellungen an. Eine möglichst baldige Übersetzung ins Deutsche zwecks weiterer Verbreitung wäre sehr zu wünschen. Druck und Ausstattung sind ausgezeichnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Detergency Evaluation and Tresting. Von J. C. Harris-Dayton/Ohio. X/210 Seiten mit 26 Abb. (New York 1954, Interscience Publishers). Preis: \$ 3,75.

Das gut gebundene Taschenbuch bringt eine klare Beschreibung der von der amerikanischen Industrie verwendeten Methoden zur praktischen Prüfung von synthetischen Waschmitteln auf Beständigkeiten, Netzkaft, Schaumvermögen und Waschwirkung im weitesten Sinne — d. h. nicht nur gegenüber Textilien, sondern auch gegenüber Haaren, Metallgegenständen, lackierten Flächen und Geschirr. Die Zusammenstellung ist dem deutschen Fachmann willkommen und wertvoll, weil die zugrundeliegenden Einzelveröffentlichungen für ihn zum Teil schwer zugänglich sind. Europäische Methoden sind vom Verfasser nicht berücksichtigt worden, auch dort nicht, wo sie — wie zum Beispiel die moderneren deutschen Methoden zur Bestimmung des Schaumvermögens — den amerikanischen Methoden für bestimmte Zwecke eindeutig überlegen sind. Entsprechend dem beschränkten Umfange wird auch die Vorgeschichte und die wissenschaftliche Seite der einzelnen Tests kaum behandelt und keine Kritik im einzelnen gegeben.

Auf die großen Schwierigkeiten, welche einer allgemeingültigen Beurteilung derartiger Produkte auch heute noch entgegenstehen, weist der Verfasser nur in der Einleitung hin. Er erwähnt dort den ungewöhnlich komplexen Charakter des Waschvorganges und meint: "When all these factors are recognized it may not appear so unusual that no accord has been reached as to recognized testing methods."

W. Kling (Düsseldorf)

Les Theories Electroniques de la Chimie Organique. Von B. und A. Pullman-Paris. 665 Seiten und 170 Abb. (Paris 1952, Masson et Cie.). Preis: kart. fr. 5 800.

Der sehr umfangreiche und breit geschriebene Band gibt einen trotz seines Umfangs etwas einseitigen Überblick über den heutigen Stand der auf den Arbeiten Erich Hückels beruhenden Theorie der π -Elektronensysteme aromatischer Moleküle. Die sehr zahlreichen und schematischen Publikationen des Centre de la Chimie Théorique in Paris stehen im Vordergrund. Nach Ansicht des Referenten verrät das Buch ein ziemlich unkritisches Vertrauen in den Sinngehalt von Rechenformalismen, die in den letzten Jahren auch in anderen Ländern etwas über Gebühr strapaziert worden sind.

Die im Vorwort ausgesprochene Meinung, daß das Buch vor allem dem Organiker verständlich sei, ist wohl nicht ganz berechtigt. Der Formalismus der Schrödinger-Theorie, von dem reichlich Gebrauch gemacht wird, ist dem reinen Chemiker auch heute noch vollkommen fremd. Jedenfalls geben die Bücher von Ketelaar und von Coulson einen besseren und soliden Weg an, auf dem der Chemiker die Bindungstheorie kennenlernen kann.

Hartmann (Frankfurt/M.)

Elementary Introduction to Molecular Spectra. Von Borge Bak-Kopenhagen. X, 125 Seiten (Amsterdam 1954, North-Holland Publishing Comp.). Preis: fl. 9.—.

Das vorliegende Büchlein stellt eine ausgezeichnete, mit didaktischem Geschick geschriebene elementare

Einführung in die Theorie der Molekülspektren dar, wie sie vor allem dem interessierten Studenten wertvolle Dienste leisten wird. Das 1. Kapitel gibt eine kurze Orientierung im Spektrum sowie fast überflüssig erscheinende, weil zu kurz gefaßte Hinweise auf die spektrographische Praxis. Kapitel 2 leitet das späterhin mehr oder weniger benötigte theoretische und formale Rüstzeug der mathematischen Behandlung der Spektren her — der Rezensent kann sich der Meinung des Verfassers, daß man dieses Kapitel zur Not überschlagen kann, nicht anschließen. Die nächsten drei Kapitel sind dann der Reihe nach den Erscheinungen der Mikrowellen-, der Ultrarot- und der Spektren im Ultraviolett und Sichtbaren (einschl. Raman-Effekt) gewidmet. Ausgehend von den z. Z. gegebenen Forschungsmöglichkeiten wird das Besondere einer jeden Spektrengattung klar herausgearbeitet und ihr Beitrag für die Aufklärung des Molekülbaus aufgezeigt. Die Verfolgung der in der angeordneten Reihenfolge abnehmenden Abhängigkeit der Spektren von der Molekülstruktur und der zunehmenden Abhängigkeit vom Charakter der funktionellen Gruppen erscheint in dieser Schau besonders wertvoll und für zukünftige zusammenfassende Behandlungen fruchtbar. Das Buch ist hinsichtlich Einband, Papier und Druck hervorragend ausgestattet. Es bleibt nur ein Wunsch zu vermerken: daß der Verfasser sich bald zu einer gleich glücklichen Erweiterung dieser Schrift entschließe.

W. Brügel (Ludwigshafen)

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie. Von Hermann Schunck-Bonn. XII, 258 Seiten mit 108 Abb. (Darmstadt 1953, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 33,—, brosch. DM 31,—.

Das Buch besteht aus einem allgemeinen theoretischen Teil I und dem speziellen Teil II, in dem eine Anzahl chemischer Reaktionen und galvanischer Ketten unter Benutzung der Zahlenwerte des „Taschenbuchs für Chemiker und Physiker“ von J. D'Ans und E. Lax durchgerechnet werden. Doch werden in diesem Teil auch die allgemeinen Gesetze der Lösungen besprochen.

Soweit der Referent durch einige Stichproben feststellen konnte, werden die Beispiele ausführlich und sorgfältig durchgerechnet. Weniger gelungen erscheint ihm dagegen der allgemeine Teil, der den Anfänger schon durch seinen großen Umfang abschreckt. Tatsächlich werden ja für die den Chemiker hauptsächlich interessierenden Rechnungen mit den thermodynamischen Standardwerten nur ganz wenige Gleichungen gebraucht. Diese lassen sich mit viel weniger Aufwand ableiten, als es hier geschieht. Eine kurze systematische Einführung scheint dem Referenten gerade für die Thermodynamik geeigneter als der Vorschlag des Verfassers an den Anfänger, erst einmal in dem vorliegenden Buch zu blättern, auch wenn die so vorweggenommenen Kapitel noch nicht ganz verständlich sind. Das Verstehen wird auch nicht gerade erleichtert, wenn etwa auf S. 47 die Reaktionswärme bei konstantem Druck als $\int c_p dT$ definiert wird. Ebenso erstaunt ist man zu erfahren, daß bei der isothermen Kompression eines Gases die Kompressionsarbeit der inneren Energie des Gases zugeführt wird (S. 43) und daß die Entropievermehrung bei der irreversiblen Ausdehnung eines Gases durch vorübergehende Wärmeaufnahme aus der Umgebung zustandekommt (S. 71).

K. Neumann (Gießen)

Elektrochemisches Praktikum. Von Erich Müller, weil. ord. Prof. TH Dresden, bearbeitet von H. Reuther-Dresden und F. Müller-Chur. 384 Seiten mit

113 Abb. (Dresden und Leipzig 1953, Verlag Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 14,—.

Die neue Auflage weist nur wenige Änderungen gegen die vorhergehende auf. Neu aufgenommen wurden zwei polarographische Analysen und eine amperometrische Titration. Damit ist die Zahl der beschriebenen Versuche auf 83 gestiegen, die einen guten Überblick über die praktische Elektrochemie geben. Merkwürdigerweise fehlt die Bestimmung der Überführungszahlen und ein Versuch über die Temperaturabhängigkeit der EMK galvanischer Ketten. Auch die elektrophoretische Analyse ist nicht vertreten.

Nach wie vor ist das Buch eine Fundgrube für denjenigen, der auf das Experimentieren mit einfachsten Hilfsmitteln und selbstgebauten Geräten angewiesen ist. Aufbau und Durchführung der Versuche werden an Hand zahlreicher Skizzen und Abbildungen sorgfältig und ausführlich und mit sichtlicher Freude am Experiment beschrieben. Das Niveau der theoretischen Vorbemerkungen und Erläuterungen ist dagegen trotz den offenkundigen Bemühungen des Bearbeiters immer noch uneinheitlich. Manche Aufgaben werden ausführlich und exakt diskutiert, andere wiederum oberflächlich und ungenau. Auch sind Definitionen wie: „Die Wirkbarkeit der Ladung kennzeichnet man als das Potential dieser Ladung“ inhalts- und nutzlos und nur geeignet, Verwirrung zu stiften.

Trotz diesen Vorbehalten hält der Referent das Buch in der Hand eines erfahrenen Praktikumleiters für sehr nützlich und wertvoll.

K. Neumann (Gießen)

Einführung in die Stöchiometrie. Von P. Nylén-Stockholm und N. Wigren-Visby. 5. und 6. Aufl. XII, 218 Seiten mit 2 Abb. (Darmstadt 1952, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: brosch. DM 12,—.

Die neue Auflage dieser bewährten Anleitung führt mit einer kurzen Darlegung der Begriffe und Gesetze, mit jeweils einigen durchgeführten Berechnungsbeispielen und mit zahlreichen Aufgaben, deren Lösung im Anhang gegeben und notfalls erläutert wird, von der Aufstellung chemischer Reaktionsgleichungen über die analytisch-stöchiometrischen Berechnungen und über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hinweg bis zu Berechnungen aus der Elektrochemie und den Anfängen der Thermodynamik. Durch Umstellung der Symbole, Abkürzungen und Vorzeichen auf die international vereinbarten Zeichen, durch Einführung der heute üblichen Ionenbezeichnungen mit Plus- und Minuszeichen, durch Berücksichtigung der Brönstedschen Säure-Basentheorie und durch einige Änderungen und Erweiterungen liegt das Werk wieder in moderner Form vor, so daß seine Durcharbeitung unbeschränkt empfohlen werden kann. Dem Lernenden sollte dabei der formale Charakter des für die Aufstellung der Gleichungen benutzten Schemas der „Valenzzahlen“ (Oxydationszahlen) noch deutlicher gemacht werden. Dann ist die von den Verfassern behauptete Einschränkung der Anwendbarkeit hinfällig und es tritt der große Vorzug dieser Betrachtungsweise hervor, daß sie in allen Fällen zu vernünftigen Resultaten führt, selbst wenn sich bei Kohlenstoffverbindungen Oxydationszahlen ergeben, die von der üblichen Bindigkeit völlig abweichen.

C. Mahr (Marburg/L.)

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches

Lane, E. V., **Sir Henry Wickham, ein britischer Pionier.** (Rubber Age 73, 649, 1953). (7 $\frac{1}{2}$ S.)

Biographie des 1846 in Haverstock Hill, Hampstead, England, geborenen Pioniers des Plantagenkautschuks, der sich als Pflanze in Santarem, Brasilien, niedergelassen hatte und 1876 auf dem Dampfer „Amazonas“ Tausende von Samen der „Hevea brasiliensis“ nach England brachte, wo sie im Botanischen Garten von Kew zwar nur in sehr kleinem Ausmaße zum Keimen gebracht werden konnten, von wo aber die Pflänzlinge nach Ostindien gebracht wurden und die Grundlage der dortigen Kautschukkulturen bildeten.

K. Steiner (Dachau)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Wall, F. T. und C. W. Childers-Urbana, Illinois (USA), **Messung des Diffusionskoeffizienten von Polymeren.** (J. Amer. Chem. Soc. 75, 3550, 1953). (2 S.)

Bei der von den Verf. schon früher (ebenda 74, 3562, 1952) beschriebenen Methode zur raschen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Polymeren wird eine poröse Fritte mit der zu untersuchenden Lösung gesättigt und die Fritte dann in ein Lösungsmittelbad gehängt. Aus ihrer Gewichtsänderung mit der Zeit läßt sich der Diffusionskoeffizient des Gelösten berechnen, wenn die Fritte ebenso wie bei der Diaphragmamethode z. B. mit KCl-Lösung kalibriert wird. Die Diffusion von Polyvinylalkohol, Dextran und Serumalbumin wird mit der neuen Methode und auch mit einer nichtstationären Methode (mit freier Grenzfläche) gemessen und einigermaßen übereinstimmend gefunden. Daß die Kalibrierung streng nur für ein bestimmtes Lösungsmittel gilt, ergibt sich aus dem Vergleich der mit der neuen Methode gemessenen Diffusion einer $C_6H_6-CCl_4$ -Mischung mit den Ergebnissen von Gerlach, vgl. auch die Diskrepanzen bei Graupner und Winter (J. Chem. Soc. London 1952, 1145), referiert Kolloid-Z. 130, 66 (1953). — Die Diffusion von Polyacrylsäure wird bezüglich ihrer Dissoziation in HCl-Wasser- und in Dioxan-Wasser-Gemischen untersucht. Das sich daraus durch Kombination mit Sedimentationsmessungen ergebende Molekulargewicht von Polyacrylsäure stimmt mit dem aus Lichtstreuungsmessungen resultierenden Wert befriedigend überein.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Salvinien, J., J. Moreau und R. Gauffrès-Montpellier, **Die theoretische und experimentelle Bestimmung des Verhältnisses des Diffusionskoeffizienten zweier unter Niederschlagsbildung miteinander reagierender Stoffe.** (J. chim. phys. 50, 1, 1953). (5 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Lösungen zweier reiner Stoffe, die einen schwerlöslichen Niederschlag zu bilden vermögen, werden räumlich voneinander getrennt in einer Gelatineschicht eingebettet. Beim Zusammentreffen der beiden Stoffe infolge Diffusion tritt eine Ausscheidungszone auf, die je nach dem Konzentrationsverhältnis an der gleichen Stelle bleibt oder wandert. Im stationären Zustand läßt sich aus der Konzentration der beiden Stoffe und den geometrischen Verhältnissen zwischen Ausscheidungszone und ursprünglicher Lage der Reaktanten das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der reagierenden

Stoffe bestimmen. Die für drei verschiedene geometrische Anordnungen abgeleiteten Gleichungen werden an der Bildung von BaSO_4 aus BaCl_2 und K_2SO_4 bestätigt.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Heumann, Th. und A. Kottmann-Münster
Ueber den Ablauf der Diffusionsvorgänge in Substitutionsmischkristallen. (Z. Metallk. **44**, 139, 1953). (15 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Untersuchungen von Seith und Kottmann (Angew. Chem. **64**, 379, 1952), referiert Kolloid-Z. **129**, 149 (1952), über den Kirkendall-Effekt (Wanderung von Schweißflächen) in Substitutionsmischkristallen werden fortgesetzt. Am System Au-Ag werden die phänomenologischen Gleichungen von Darken $D = N_A D_B + N_B D_A$ und $v = (D_A - D_B) \partial N / \partial x$ bestätigt (D der aus der Konzentrations-Eindring- (c - x -) Kurve nach Matano bestimmte gemeinsame Diffusionskoeffizient, D_A und D_B die von Darken und unabhängig von Hartley und Crank (Trans. Faraday Soc. **45**, 801, 1949), referiert Kolloid-Z. **119**, 173 (1950), eingeführten Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten, N_A , N_B Molenbrüche, v Wanderungsgeschwindigkeit der Markierungsstäbchen). Beim System Co-Ni konnte keine Schweißnahtwanderung festgestellt werden ($D_A \approx D_B$). Tritt neben der Markierungswanderung Loch- oder Wulstbildung (Neubildung von Gitterebenen) (stets außerhalb der Schweißnaht) auf, so läßt sich D nach der Matano-Methode nicht mehr exakt bestimmen. Verf. geben eine neue Methode zur Ermittlung von D_A und D_B in der Schweißfläche an, die nur das parabolische Wachstumsgesetz und konstanten Querschnitt in der Schweißfläche voraussetzt und ohne die Festlegung der gesamten c - x -Kurve auskommt (vgl. Th. Heumann, Z. physik. Chem. **201**, 168, 1952). Es wird versucht, die genannten Erscheinungen durch Fehlstellendiffusion qualitativ zu deuten. — Bei der Diffusion über mehrere Phasen läßt sich die c - x -Kurve wie bei der einphasigen Diffusion nach Matano auswerten (Jost). Nach diesem Verfahren und unter der vereinfachenden Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles und ohne Berücksichtigung der Änderung des Atomvolumens innerhalb des Diffusionsbereiches werden die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Messingphasen und die der Al-Mg-Phasen angenähert berechnet.

E. Krücke (Marburg-Lahn)

b) Anorganische Chemie

Kautsky, H. und H. Kautsky jun.-Marburg,
Anwendung der Svedbergschen Kolloid-Zerstäubungsmethode zur chemischen Synthese. (Z. Naturforsch. **9b**, 235, 1954). (2 S.)

Zum Unterschied von Svedbergs Verfahren werden nicht chemische Umsetzungen vermieden, sondern herbeigeführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Sachtler, W. M. H., **Berechnungen der Adsorptionswärme von Wasserstoff an Platin.** (Recueil Trav. Chim. des Pays-Bas **72**, 897, 1953). (2 S.)

Die Berechnung der Adsorptionswärme von Wasserstoff an Platin aus der Differenz der Bindungsenergien erfordert die Kenntnis des Kontaktpotentials zwischen reiner und H-bedeckter Oberfläche, welches als Differenz photoelektrischer Austrittsarbeiten zu bestimmen war. Ferner besteht eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten für die katalytische Hydrierung von

Äthylen und der H-Adsorptionswärme für verschiedene metallische Katalysatoren. Anwendung dieser Gleichung auf Platin liefert mit 28 ± 2 kcal/Mol einen mit dem anderen Verfahren befriedigend übereinstimmenden Wert.

Fr. Hock (Gießen)

Schuit, G. C. A. und N. H. de Boer-Amsterdam, **Die Adsorptionswärmen von Wasserstoff an Ni-SiO_2 -Katalysatoren.** (Recueil Trav. Chim. des Pays-Bas **72**, 909, 1953). (21 $\frac{1}{2}$ S.)

Für die Isothermen der Adsorption von Wasserstoff an drei verschiedene Nickel-Silikat-Katalysatoren wurde eine gemeinsam gültige Gleichung gefunden, aus der die Adsorptionswärme als praktisch lineare, für alle Proben gleiche Funktion der Bedeckung zu berechnen war, die um etwa 5 kcal/Mol niedriger war als für reines Nickel.

Fr. Hock (Gießen)

b) Oberflächeneigenschaften

Münster, A. und W. Ruppert-Frankfurt/Main,
Oberflächenschichten aus hochschmelzenden Titanverbindungen. (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 564, 1953). (6 $\frac{1}{2}$ S.)

Es wird die Abscheidung von Schichten aus TiN und TiC auf verschiedenen Eisenunterlagen durch Reduktion von gasförmigem TiCl_4 beschrieben. Die Mechanismen der Reaktionen in der Gasphase und an der Eisenoberfläche, die nach thermodynamischen Rechnungen auch beteiligt sein muß, werden diskutiert. Eigenschaften und Struktur der Schichten werden an Hand von Makro- und Mikrophotographien sowie Röntgendiagrammen erläutert.

Fr. Hock (Gießen)

Münster, A. und K. Sagel-Frankfurt/Main,
Röntgenographische Untersuchungen an Oberflächenschichten aus Titanitrid und Titancarbid. (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 571, 1953). (8 $\frac{1}{2}$ S.)

Abweichungen der Zusammensetzung der im NaCl-Gitter kristallisierenden Verbindungen TiN und TiC vom stöchiometrischen Verhältnis machen sich, wie gezeigt wird, in der Gitterkonstanten bemerkbar. Bei verschiedenen Temperaturen zwischen 750 und 1200°C abgeschiedene Schichten aus TiN stimmen indessen in der Gitterkonstanten weitgehend überein. Da die Literaturwerte dieser Größe erheblich streuen, wurde sie aus einer Reihe von Rückstrahl- und Pulveraufnahmen für bei 1000°C hergestellte Präparate neu bestimmt. Auch für TiC wurde sie so gemessen. Die Schichtdicken wurden aus der Schwächung einer Interferenzlinie des Grundmaterials oder aus dem Intensitätsverhältnis einer Linie des Grundmaterials und einer Linie der Oberflächenschicht durch Rückstrahlaufnahmen ermittelt. Je nach Grundmaterial und Herstellungsweise wurde mehr oder weniger orientiertes Wachstum mit verschiedener Orientierung festgestellt.

Fr. Hock (Gießen)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Sing, K. S. W. und J. D. Madeley, Salford, Royal Technical College, **Beschaffenheit der Oberflächen von Silika-Gelen. I. Bedeutung des p_H bei der Herstellung aus Natriumsilikat und Schwefelsäure.** (J. Appl. Chem. **3**, 549, 1953). (7 $\frac{1}{2}$ S.)

Durch tropfenweise Zugabe von Natriumsilikatlösung, $D = 1,14$, zu 20%iger Schwefelsäure bis zur Erreichung des gewünschten p_H -Wertes, 3,7–5,8, und einer Gelatinierungszeit von 1 Stunde bis herab von einigen Sekunden wurde das Gel hergestellt, durch Stehenlassen über Nacht gealtert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und schließlich 20 bis 22 Stunden lang bei 110° getrocknet. Die Beschaffenheit der Oberfläche des trockenen Gels wurde durch Bestimmung der Absorptionsisothermen von Stickstoff bei $-195,8^\circ$ und von Stickoxyd bei $-78,5^\circ$ bestimmt. Mit steigendem p_H sinkt die zur Gelatinierung erforderliche Zeit, ab p_H 5,28 erfolgt die Gelatinierung sofort. Der Restwassergehalt fällt mit steigendem p_H von 6,5% auf 3,3%. Mit steigendem p_H stieg auch die optische Dichte. Bei Änderung von Temperatur und Alterung konnte mit Stickoxyd keine Veränderung der Absorption festgestellt werden, doch änderten sich die Isothermen mit dem p_H bei beiden Gasen beträchtlich. Die Oberflächen beider Versuchsreihen wurden nach der Brunauer-Emmett-Teller-(B.E.T.)Methode errechnet. Unter der Annahme, daß jedes Stickoxydmolekül eine Oberfläche von 20,4 Å und jedes Stickstoffmolekül eine Oberfläche von 16,8 Å in der monomolekularen Oberschicht aufweist, wurde gute Übereinstimmung der Resultate erzielt. Die Werte des Restwassergehaltes und der B.E.T.-Oberflächen veränderten sich innerhalb der in Betracht kommenden p_H -Werte, doch scheint keine einfache Beziehung zwischen den beiden Größen zu bestehen.

K. Steiner (Dachau)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Hoskin, N. E.-Manchester, Lösung der Poisson-Boltzmannschen Gleichung für die Potentialverteilung in der Doppelschicht eines einzelnen sphärischen Kolloidteilchens. (Transact. Far. Soc. 49, 1471, 1953). (5 $\frac{3}{4}$ S.)

Für die Gleichung des Potentials ψ in der Doppelschicht eines sphärischen Kolloidteilchens vom Radius a $1/R^2 [d/dR (R^2 \cdot d\psi/dR)] = 8\pi nze \sin(z \cdot e \cdot \psi/kT) \cdot 1/\epsilon$ (n = Ionenkonzentration für $\psi = 0$, e = Elementarladung, z = Wertigkeit, ϵ = Dielektrizitätskonstante, T = Temperatur, k = Boltzmannsche Konstante, R = Zentralsdistanz) mit $\psi = \psi_0$ für $R = a$ existierte bisher nur eine Näherungslösung von Debye und Hückelfür den Bereich, in dem $\sin(z e \psi/kT) \approx z e \psi/kT$ gesetzt werden kann, und eine komplizierte Reihenentwicklung, für die nur die ersten drei Koeffizienten berechnet werden konnten. Mit einer elektronischen Rechenmaschine wird nun eine numerische Lösung für einen größeren Bereich von a und ψ_0 gefunden und mit den Näherungslösungen verglichen, um den Bereich für die Brauchbarkeit derselben und die erforderlichen Korrekturfaktoren, die in einer Tabelle angegeben sind, zu ermitteln.

Fr. Hock (Gießen)

Gosh, B. N.-Kalkutta, Bestimmung des wahren Zeta-Potentials der Teilchen eines As_2S_3 -Sols in Gegenwart gleichkoagulierender Konzentrationen von Elektrolyten. (Transact. Far. Soc. 49, 1477, 1953). (4 S.)

Wurden einem As_2S_3 -Sol solche Konzentrationen verschiedener Elektrolyte zugesetzt, daß die Koagulationsgeschwindigkeit immer gleich blieb, so erwies sich die Gleichung $1/\zeta_a = 1/C + m/S$ als gültig. Darin ist ζ_a das aus elektroosmotischen Messungen nach der Smoluchowskischen Gleichung berechnete

elektrokinetische Potential, S die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, C und m sind Konstanten. Aus theoretischen Überlegungen wird geschlossen, daß C mit dem wahren ζ -Potential identisch ist, das sich für eine bestimmte Koagulationsgeschwindigkeit als unabhängig von der Art des Elektrolyten erweist.

Fr. Hock (Gießen)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Hess, K.-Rubi und H. Mahl-Mosbach, Elektronenoptischer Nachweis großer Perioden bei Kunststoff- und Zellulosefasern. (Naturwiss. 41, 86, 1954). (1 S.)

Die an gestreckten, getemperten Polyviolfäden in Längsrichtung beobachtete große Röntgenperiode (160 Å) wird nach dichroitischer I-Einlagerung elektronenmikroskopisch dargestellt; ebenso verhält sich jodbehandelte, hochverstreckte Zellulose. Es wird auf I-Einlagerung in den gitterungeordneten Bereichen geschlossen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Kerr, W. R., K. C. Hobbs-Argo, Ill., Substituierte Sylyl-Derivate der Stärke. (Ind. Eng. Chem. 45, 2542, 1953). (2 $\frac{1}{2}$ S.)

Stärke mit einer oder mehreren ursprünglich monofunktionellen Silangruppen je Glucopyranosering sind in einfachen und chlorierten KW-Stoffen löslich, bei geringerem Substitutionsgrad wasserlöslich. Sie seien Gruppe I genannt. — Gruppe II geht von bifunktionellen Silanen aus und bildet in der Endstufe unlösliche vernetzte Produkte. Ist aber a) die Reaktionsfreudigkeit beider Gruppen am Silicium verschieden, so erhält man ein in der ersten Reaktionsstufe lösliches Erzeugnis, das später vernetzt ist. Ist b) die Reaktionsfreudigkeit gleich, so entstehen sofort vernetzte unlösliche Kunstharze. — Die Reaktionen substituierter Silane mit der Stärke und die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen für die nachstehenden Gruppen werden genau beschrieben für Gruppe I: Trimethylchlorsilan; Gruppe IIa: Diphenyl-n-Butoxychlorsilan, Di-tert-Butoxymethoxychlorsilan, Di-tert-Butoxy-n-Butoxychlorsilan; Gruppe IIb: Diphenyldichlorsilan, Di-tert-Butoxydiaminosilan, Di-tert-Butoxydichlorsilan, Dimethyldichlorsilan.

H.-J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Jeanes, A., C. A. Wilham, R. W. Jones, H. M. Tsuchiya und C. E. Rist-Peoria, Ill., Isomaltose und Isomaltotriose aus enzymatischen Hydrolysaten von Dextran. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 5911, 1953). (4 $\frac{3}{4}$ S.)

Das aus Leuconostoc mesenteroides NRRL B 512 erhaltene Dextran wird enzymatisch hydrolysiert durch Filtrate von Kulturen von Penicillium funiculosum NRRL 1768 und 1132. Die Kultur wurde auf einer Nährlösung angesetzt, die B 512-Dextran enthält. Die Ausbeute beträgt 45–50% an Isomaltose und 7–22% an Isomaltotriose (6- α -isomaltopyranosyl-d-glucose). Der Rest besteht aus Monosacchariden und höheren Homologen. Die erhaltenen Produkte werden durch ihre physikalischen Eigenschaften und chemischen Umsetzungen identifiziert. Die Reaktion der Acetate mit Bromwasserstoff-Essigsäure-Acetyl bromid zeigt eine α -1-6-glucopyranosidische Bindung an; mit Natriummetaperjodat, daß in 1-6-Stellung verknüpfte aldopyranosidische Einheiten vorhanden sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Geßler, A. M.: **Die Verstärkung von Butyl mit Ruß. I. Methoden und Ergebnisse.** (Rubber Age 74, 59, 1953). (13 S.)

Das die Elastizität von Butylkautschuk-Vulkanisaten erheblich verbessernde Verfahren beruht auf dem wiederholten Erhitzen von Butylkautschuk-Ruß-Masterbatches. Butyl unterliegt wegen seines nur schwach ungesättigten Charakters oxydierenden Einflüssen nur wenig und kann unbedenklich Temperaturen von 150 bis 160° unterworfen werden, also Temperaturen, wie sie bei der Vulkanisation üblich sind. Die verwendete Grundmischung enthielt meist auf 100 Teile Butyl (GR-I-17) 50 Teile Ruß und 0,5 Stearinsäure). Sie wurde 5 Minuten lang erhitzt und 5 Minuten lang geknetet. Dieses Verfahren wurde bis zu zwölfmal wiederholt und beim letzten Mischen eine ZnO-Beschleuniger-S-Mischung zugefügt. Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates wurden weitgehend verbessert. Der Elastizitätsmodul des erhitzten Produktes stieg im Vergleich zum nichterhitzten um 100%, die Plastizität war günstiger, Zugfestigkeit und Abriebwiderstand ebenfalls wesentlich verbessert. Verursacht wird dies durch verstärkte Einwirkung von Ruß und Polymer und bessere Dispergierung. Channelruße sind anderen Rußen vorzuziehen. Erhöht man den Rußgehalt der ursprünglichen Mischung, so erzielt man weitere Verbesserungen der Vulkanisateigenschaften, was auf die Vermehrung reaktiver Zentren und der Anzahl assoziierter Polymer-Rußteilchen zurückgeführt wird. Es ist daher vorteilhaft, von rußreicheren Mischungen auszugehen und diese nach dem Erhitzen mit Rohpolymer zu verdünnen, wobei die durch Verwendung höherer Rußanteile erzielten, günstigeren Werte erhalten bleiben. Behandelt man Naturkautschuk oder normale GR-S-Sorten in gleicher Weise, so wird die gegenseitige Beeinflussung von Polymeren und Ruß durch oxydative Einflüsse gestört, und die Vulkanisate sind minderwertig, sofern es nicht gelingt, diese Einflüsse auszuschalten.

K. Steiner (Dachau)

Carlotta, E. L. und E. M. Hobein-Cleveland, Ohio, **Grenzen der Verwendbarkeit von Dichtungen aus synthetischen Kautschuken bei höheren Temperaturen.** (Rubber Age 74, 85, 1953). (6½ S.)

Für Auto- und Flugzeugmotor-Dichtungen werden in zunehmendem Maße synthetische Kautschuksorten verwendet, die bei Temperaturen bis zu 270° keine wesentliche Verminderung ihrer Elastizität, Zugfestigkeit und Ölbeständigkeit erleiden sollen. Buna-N-Sorten sind öl- und oxydationsfest, ihre bleibende Verformung ist gering, Temperaturen von - 50° bis etwa 160° werden ertragen, Silikonkautschuke sind bis 260° beständig, wetterfest, hinsichtlich Ölfestigkeit und besonders hinsichtlich der den Elastomeren eigentümlichen Eigenschaften aber nicht den Kautschuksorten ebenbürtig. Fluorhaltige Elastomere wie Teflon sind chemisch widerstandsfähig und bis 200° hitzebeständig, aber in elastomerer Beziehung den Kautschuken ebenfalls nicht gleichwertig. Acrylkautschuke sind bis 180° beständig, öl- und chemikalienfest, neigen aber zu dauernder Verformung. Verwendete Weichmacher dürfen nicht flüchtig sein, Antoxydantien sind in Mischung zu bevorzugen. Erhöhter Beschleunigerzusatz vermindert die erforderliche Schwefelmenge und erhöht die Hitzebeständigkeit. Günstig werden noch in Entwicklung befindliche Silikonkautschuke und Vulkollan (Bayer) beurteilt.

K. Steiner (Dachau)

Gordon, M. und J. S. Taylor-Glasgow, Royal Technical College, **Einführung in den Mechanismus der Kautschukhydrochlorierung.** J. Appl. Chem. 3, 537, 1953). (7½ S.)

Nach Bunn und Gardner (J. chem. Soc. 1942, 654) bestehen Kautschukhydrochloridmoleküle aus aneinandergereihten *d*- und *l*-Chlorisoprensegmenten. Die Zyklisierung eines derartigen Kautschukkettensegments in trans-dekalinartige Zwischenprodukte wird als notwendig und ausreichend für die Anordnung von *d*- und *l*-asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die voneinander durch drei aufeinander folgende CH₂-Gruppen getrennt sind, erachtet. Es werden genaue Meßverfahren zur Bestimmung des Hydrochlorierungsgrades während des Reaktionsablaufes angeführt, die auf Dichtemessungen beruhen und eine Genauigkeit von 0,5% zulassen. Trotz der verwickelten Zusammensetzung des Latex lassen sich die kinetischen Verhältnisse unbeeinflusst von etwaigen unkontrollierbaren Effekten darstellen. Die Kurve der Hydrochlorierungsreaktion besteht hauptsächlich aus zwei durch einen Knick unterbrochenen Geraden.

K. Steiner (Dachau)

Cortyl-Lacau, J., **Abbau von Hochpolymeren durch Spaltungsreaktionen im Verlauf der GR-S-Oxydation in Lösung. I. Experimenteller Teil.** (Rev. gen. Caoutchouc 30, 819, 1953). (6 S.)

Beim oxydativen Abbau von GR-S- in Toluollösung werden Vernetzungsreaktionen zugunsten einer Oxydation zurückgedrängt. Der Mechanismus der Spaltungsreaktionen an den Doppelbindungen läßt sich auf diese Weise besser untersuchen. Die gleichzeitige Bestimmung der Anzahl noch vorhandener Doppelbindungen, der Anzahl der Spaltstücke, des absorbierten Sauerstoffs und der Menge der während des Abbaus gebildeten Peroxyde läßt auf einen gewissen Zusammenhang dieser Reaktionen schließen. Aus der 2%igen Toluollösung wurden mit Alkohol einzelne Fraktionen gefällt, deren Molekulargewichte viskosimetrisch bestimmt wurden, und einzelne Fraktionen dem Abbau unterworfen. Verschllossene Ampullen wurden im Ölbad unter verschiedenem Sauerstoffdruck und bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Zeitdauer erhitzt. Der Abbau wurde viskosimetrisch, der Sauerstoffverbrauch durch Manometer, die Zahl der Doppelbindungen und Spaltstücke sowie die Menge der Peroxyde nach bekannten Methoden bestimmt. Die Peroxyde geben den Anstoß zum Abbau bei Anwesenheit von Sauerstoff, sind aber beim Arbeiten im Vakuum ohne Wirkung. Der Abbau scheint sich unter dem Einfluß peroxydischer Radikale, die bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die Polymere entstehen, zu verstärken. Derartige instabile Radikale scheinen Abbau- und Sättigungsreaktionen zu begünstigen, gegebenfalls auch sich zu stabilisieren.

K. Steiner (Dachau)

Loudenslager, O. W.-Goodyear Aircraft Corp., Akron, Ohio, **Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von metallbindenden Klebmitteln.** (Rubber Age 73, 641, 1953). (7 S.)

Als Bindemittel für Metall auf Metall oder anderen Materialien werden neben Elastomeren und Phenolharzen vorwiegend „Epon“ von Epoxydharz-Typus verwendet, deren Scherfestigkeit 2–300 kg/cm² betragen soll und die in üblicher Weise in der Hitze gehärtet werden. Die zu überziehende Fläche wird in bekannter Weise einer Vorreinigung unterworfen, das Bindemittel durch Spritzen, Tauchen, Walzen oder Bürsten aufgebracht, durch heiße Luft oder infrarote Strahlen getrocknet und unter Druck bei Temperaturen von höchstens 180° gehärtet. Beim Aufbringen muß Feuchtigkeit ausgeschaltet und auf etwaige Verformung Rücksicht genommen werden. Derartige Bindemittel werden hauptsächlich in der Flugzeugindustrie zur Be-

festigung von Versteifungsrippen und anderem Zubehör und in der Autoindustrie zur Befestigung von Brems- und Kupplungsbelägen verwendet. Es wird besonders die Verwendung von solchen Bindemitteln zur Herstellung sog. „Sandwich“-Verbundplatten auf Balsa- und anderen Unterlagen eingehend beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Giger, G.-Institut Français du Caoutchouc, **Betrachtungen über die technische Verwendung peptisierten Kautschuks.** (Rev. gen. Caoutchouc **30**, 906, 1953). (3 S.)

Bereits auf der Plantage peptisierten Kautschuk läßt sich sowohl auf Walzen wie auch auf Banbury-Innenmischern mit beträchtlicher Ersparnis an Energie und Zeit verarbeiten. Diesen gegenüber einer Peptisierung während der Mastikation erzielbaren Vorteilen, stehen gewisse wirtschaftliche Nachteile, so z. B. die Verwendung einer besonderen Verpackung wegen der weicheren Konsistenz des Materials, entgegen.

K. Steiner (Dachau)

Andersen, D. E. und R. G. Arnold, **Alterungsbeständigkeit von Neopren-Latex.** (Ind. and Eng. Chem. **45**, 2727, 1953).

Die Chlorabspaltung der Neopren-Latices ist Ursache ihrer Unbeständigkeit. Stabilisiert man derartige Latices durch Natriumabietat und NaOH bei einem pH 12,5, so entsteht eine Doppelschicht. Die Abietationen werden an der Oberfläche der Latexteilchen adsorbiert, und die Natriumionen werden durch Abietationen festgehalten. Durch diese Doppelschicht wird die Stabilität der Latexteilchen, deren Oberflächenpotential und Teilchengröße bestimmt wurden, herbeigeführt. NaOH absorbiert die auftretende HCl und verzögert die Zersetzung des Natriumabietats unter Erhöhung der Konzentration der Natriumionen, während die Kationenkonzentration nicht verändert wird. Ist das NaOH vollständig neutralisiert, so kommt es zur Zersetzung des Abietats unter Abscheidung von Abietinsäure und Koagulierung des Latex. Der die HCl-Abgabe bestimmende Reaktionsmechanismus ist vermutlich mit einer Diffusion in die Polymerteilchen und aus diesen heraus verbunden. — Die Versuche wurden bei 90° durchgeführt, um die Reaktionszeit zu verkürzen. Da die HCl-Abspaltung und andere Zersetzungsreaktionen durch Sauerstoff beschleunigt werden, muß für Luftabschluß gesorgt werden. Die voraussichtliche Lagerbeständigkeit des Latex und ihre Verlängerung durch NaOH-Zugabe läßt sich durch Bestimmung des NaOH und NaCl in der wässrigen Phase ungefähr vorher-sagen.

K. Steiner (Dachau)

Shelton, J. R., F. J. Wherley und W. L. Cox-Cleveland, Ohio, **Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Kautschuk. Die Art der Zersetzung.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 2080, 1953). (6 S.)

Der Oxydation von Naturkautschuk- und GR-S-Mischungen scheint die gleiche geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zugrunde zu liegen. Die durch die Absorption einer bestimmten Sauerstoffmenge hervorgerufene Wirkung auf die Eigenschaften ändert sich mit der Temperatur: bei höheren Temperaturen dominieren Kettenspaltungen, während bei niedrigeren Temperaturen Vernetzungen stärker hervortreten. Die Alterungseigenschaften einer Mischung lassen sich nicht durch einen Schnelltest bei nur einer Temperatur ermitteln. Dagegen kann man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Änderung einer bestimmten Eigenschaft pro absorbierte Sauerstoffeinheit relativ

schnell bei z. B. 3 Temperaturen bestimmen. Diese Beziehungen lassen sich dann für die Praxisbedingungen auswerten.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Nettleton, J. S., [M. J. G. Davidson und H. L. Williams-Sarnia, Ont., Kanada, **Reinigung von durch synthetischen Kautschuklatex verunreinigten Apparaturen für die Emulsionspolymerisation.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 1896, 1953). (3 S.)

Apparaturen, die Reste von synthetischen Latices (Mischpolymerisaten aus Butadien und Styrol oder Acrylonitril) enthalten, lassen sich leicht bei ca. 70° C mittels peroxydhaltiger Lösungsmittel reinigen. Geeignet sind auch solche Lösungsmittel, wie Methylamylketon, die in Gegenwart von Luft Peroxyde bilden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Ueberreiter, K. und G. Sorge-Berlin-Dahlem, **Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil I: Schnellmethode zur Farbstoffauswahl und Untersuchung einiger Farbstoffe.** (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 795, 1953). (6 S.)

Die durch Farbstoffe, wie Viktoriablaue, Gentianaviolett, Neutralrot, Sudan III oder Chinolingelb, sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol (in Dilatometern) wurde untersucht und eine Schnellmethode zur Analyse der sensibilisierenden Wirkung von Farbstoffen (Konstitutionsabhängigkeit der Sensibilisatorwirkung) entwickelt. Die Dilatometer werden mit kaltem, weißem Licht bestrahlt. Das Reaktionsschema enthält eine neue Gleichung für die Kettenstartreaktion (Annahme einer quasi-stationären Sensibilisatorkonzentration) sowie die bekannten Gleichungen für das Kettenwachstum, Übertragung und den Abbruch und wurde durch Versuche mit Neutralrot nachgeprüft (Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion = $6,79 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$). Ferner wurde gefunden, daß bei der Kombination von Neutralrot mit Benzoylperoxyd keine zusätzliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern höchstens eine Addition der Teilwirkungen auftritt. Auf Grund einer Beziehung zwischen der Energieausbeute der Startreaktion und der (Brutto-)Polymerisationsgeschwindigkeit wurde die Sensibilisatorwirkung der genannten Farbstoffe miteinander verglichen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Sönksen, H.L.-udwigshafen a. Rh., **Die Erdölchemie und ihre Bedeutung für die Kunststoffrohstoff-Erzeugung.** (Kunststoffe **43**, 490, 1953). (6½ S.)

Verf. erörtert die zunehmende Bedeutung der Erdölbasis (petrochemie) für die Erzeugung von Rohstoffen, insbesondere für die Kunststoffindustrie. Im einzelnen werden besprochen: die Welt-Erdölproduktion und Raffineriekapazität sowie die Erdgas-erzeugung einzelner Länder, die Zusammensetzung und Verarbeitung der Erdöle und Erdgase auf wichtige Grundchemikalien, der Aufbau der Kunststoffe aus Erdöl- und Erdgas-Kohlenwasserstoffen und der Stand der Kunststoff-erzeugung aus Erdölchemikalien in den einzelnen Ländern.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Raine, H. C.-Welwyn Garden City, Herts., Eng-land, **Polyäthylen.** (Kunststoffe **43**, 503, 1953). (6 S.)

Kurze Übersicht über die geschichtliche Entwicklung des Polyäthylens, die Ausweitung seiner Produktion über verschiedene Länder und die Jahresproduk-

tion. Die Eigenschaften des Polyäthylens, dessen Molekülstruktur und die übliche thermoplastische Verarbeitung sowie die speziell ausgearbeiteten Verfahren werden besprochen. Ferner werden Anwendungsbeispiele und die bisher bekanntgewordenen Modifikationen erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Holzapfel, L.-Berlin-Dahlem, Sauerstoff- und Schallpolymerisation von Siliconen. 25. Mitt. Organische Kieselsäureverbindungen. (Z. Elektrochem. Ber. Bundesges. physik. Chem. **57**, 738, 1953). ($3\frac{1}{2}$ S.)

An mit verschiedenen Alkoxygruppen substituierten Methylsiliconen wurden Polymerisationsversuche mit Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, die zeigten, daß die mit erhitztem Sauerstoff durchströmten, nicht erwärmten Reaktionsgemische am schnellsten polymerisieren. Diesem Befund wird die Bodensteinsche Anschauung zu Grunde gelegt: Sauerstoffmoleküle mit ausreichender kinetischer Energie bewirken die Lösung der Si-O-R-Bindungen. Aus sterischen Gründen polymerisieren unsymmetrische Moleküle wie z. B. $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ schneller als symmetrische, wie $\text{Si}(\text{OR})_4$. Nach dem Erstarren wurde die Polymerisation der Produkte durch den Frequenzanstieg der Resonanzfrequenzen bei kurzzeitiger Anregung durch Schallfrequenzen zwischen 50 und 1000 Hz weiter verfolgt. Ferner wurde festgestellt, daß Schallfrequenzen innerhalb des Resonanzbereiches polymerisierend und härtend wirken. Dieses Ergebnis wird erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Charlesby, A.-British Atomic Energy Research Establishment, Vielseitig veränderte Polymere. (Ind. Eng. Chem. **45**, September 1953, 11 A). ($4\frac{3}{4}$ S.)

Zusammenfassender Bericht. Unter dem Einfluß von Kernspaltungsreaktionen in einem Atommeiler erleiden Langkettenpolymere auffallende Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften. Bei Polyäthylen steigt der Schmelzpunkt durch Vernetzung von 115° auf 250° ohne äußere Formänderung. Unter Wasserstoffentwicklung kommt es zu einer Aufspaltung der C-H-Bindungen, und die entstehenden freien Valenzen geben Veranlassung zu Brückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen. Der im gewöhnlichen Polyäthylen bei Raumtemperatur noch vorhandene Kristallisationsgrad geht vollständig in den amorphen Zustand über. Während normales Polyäthylen in heißer konz. Schwefelsäure verkohlt, wird das bestrahlte Produkt von Schwefelsäure und Königswasser nur oberflächlich angegriffen. Lösungs- und Quellvermögen der Polymeren nehmen mit fortschreitender Bestrahlung ab. Molekulargewichtsbestimmungen können durch Bestimmung der zum Unlöslichmachen erforderlichen Strahlungsenergie durchgeführt werden. Bestrahlte Muster, bis zum Erweichen erhitzt und verformt, behalten die neue Form beim Abkühlen bei, nehmen aber beim neuerlichen Erhitzen die ursprüngliche Form wieder an („Erinnerungsvermögen“). Methylmetacrylat wird beim Bestrahlen schaumig, Polytetrafluoräthylen wegen der festen C-F-Bindung pulverig. Polyisobutylene wird unter Bildung kürzerer Ketten zu einer viskosen Flüssigkeit abgebaut. Nylon, Polystyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Carbowax, Kautschuk, Neopren, Guttapercha u. a. erhalten vernetzte Struktur. Gamma-, X-Strahlen und Elektronen eines linearen Beschleunigers führen bei Linearpolymeren ebenfalls Vernetzungen herbei. Die Radioaktivität der bestrahlten Produkte klingt, außer bei PVC, schnell wieder ab.

K. Steiner (Dachau)

Jenckel, E.-Aachen, Kristallisationserscheinungen in Kunststoffen. (Kunststoffe **43**, 454, 1953). (8 S.)

Nach dem Schmelz- und Kristallisationsgleichgewicht von Hochpolymeren (eiphasige Umwandlung) erörtert Verf. die Kinetik der Kristallisation. Dabei werden die Kristallisation aus stark bzw. wenig unterkühlter Schmelze, Tempereffekte und das Viskositätsverhalten in der Nähe des Schmelzpunktes betrachtet. Ferner werden die Sphärolithbildung, die Transkristallisation und die eutektische Kristallisation im Sphärolithen behandelt. Die bei bestimmten Kunststoffen auftretende Kristallisation gewinnt für die Anwendungstechniker zunehmend an Interesse.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Fuchs, O.-Frankfurt a. M.-Höchst, Modellbetrachtungen zur Löslichkeit von Hochpolymeren. (Kunststoffe **43**, 409, 1953). ($5\frac{1}{2}$ S.)

Verf. zeigt, daß das Löslichkeitsverhalten von Hochpolymeren, das sich von dem der niedermolekularen Verbindungen grundsätzlich unterscheidet, auf Grund der verschiedenen Arten von zwischenmolekularen Kräften qualitativ gedeutet werden kann. Das Verhalten der einzelnen Polymerisattypen gegenüber verschiedenartigen Lösungsmitteln wird erörtert. Auch als Lösungsmittel wirkende Gemische aus zwei Nichtlösern für das Polymere sowie der umgekehrte Fall, daß Unlöslichkeit des Polymeren in einem Gemisch aus zwei Lösern auftreten kann, werden in die Betrachtungen einbezogen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Lesarve, J.-Compagnie de St. Gobain, Das Fließen thermoplastischer Stoffe. (Rev. gén. Caoutchouc **30**, 906, 1953). (9 S.)

Nach theoretischen Betrachtungen über die Unterschiede zwischen Hookescher, verzögerter (nach Voigt) und differenter Elastizität wird ein mechanisches Modell zur Darstellung des rheologischen Verhaltens thermoplastischer Stoffe erörtert, das differente Elastizität und Einfluß der Temperatur berücksichtigt. Nur bei höheren Temperaturen, nicht aber bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen kommt es zu einem wahren Fließvorgang, d. h. zu einer absolut irreversiblen Deformation. Das Problem des Fließens wird erörtert. Versuche, die mit PVC, Polystyrol und Polymethylmetacrylat in einer geeigneten Apparatur vorgenommen wurden, ermöglichen eine Klassierung der Stoffe hinsichtlich ihres Fließverhaltens. Untersuchungen über temperaturabhängige Deformationserscheinungen ergänzen die Betrachtungen.

K. Steiner (Dachau)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Illingworth, J. W.-Research Center, Fort Dunlop, Birmingham, England, Umwälzende Bedeutung der Kunstfasern für die Kautschukindustrie. (Rubber Age **73**, 657, 1953). ($6\frac{1}{2}$ S.)

Die für den Unterbau von Autoreifen verwendeten Cordgewebe werden heute nicht mehr aus Baumwolle, sondern vorwiegend aus Kunstfasern, vor allem aus Viscoseseide, Nylon und Terylen (Dacron) hergestellt. Feuchtigkeit und Erhitzung beeinflussen die physikalischen Eigenschaften der Gewebeeinlagen, die überdies, wie die Reifen selbst, wechselnder Belastung, Geschwindigkeit und der jeweiligen Straßenverfassung unterworfen sind, in außerordentlicher Weise. Zug- und Ermüdungsfestigkeit, irreversible Temperatureinflüsse, Adhäsion von Bindemitteln, dauernde Streckung und

Hitzeschwund der einzelnen Fasern wurden vergleichsweise untersucht. Maßnahmen zur Steigerung der Festigkeit werden besprochen, insbesondere bei Verwendung von Viscosefaser, die wegen ihres niedrigeren Preises den vollsynthetischen Fasern vorgezogen wird. Ermüdungsfestigkeit wird durch Erhöhung des Dralls, Hitzeschwund bei vollsynthetischen Fasern durch eine Vorbehandlung in der Hitze verbessert.

K. Steiner (Dachau)

b) Faser- und Fadenzustand

Bryant, G. M.-Princeton, N. J., **Die Temperaturabhängigkeit der Spannung von Nylon-Fasern mit festgelegter Streckung.** (Text. Res. J. 23, 788, 1953). (5 S.)

Das Ziel der Arbeit ist, den Entropie- und den Energie-(Verzerrungs-)Anteil der Elastizität der Nylonfaser zu ermitteln. Einzelfasern wurden unter Wasser in gespanntem Zustand (konstante Dehnung) gehalten (0 bis 39,5% Dehnung bei unverstreckten und 0–15% Dehnung bei verstreckten Fasern) und die Temperaturabhängigkeit der rücktreibenden Kraft untersucht (unter Benutzung genügend langer Zeiten, um Gleichgewichtsverhältnisse zu bekommen). Die Einspannvorrichtung bestand aus einer Legierung mit minimalem Ausdehnungskoeffizienten. Bei verstreckten Fasern (1 : 4 verstreckt) nimmt die Kraft mit steigender Temperatur um so stärker zu, je weniger gedehnt worden ist; es liegt also eine Entropie-Elastizität vor, und zwar ist der Entropieanteil der Kraft bei niedriger Dehnung größer als die gesamte Kraft. Dies bedeutet, daß zwischenmolekulare Kräfte vorhanden sind, die die Dehnung begünstigen, und zwar sind diese Kräfte bei verstreckter Faser in stärkerem Umfang vorhanden als bei unverstreckter. Unverstreckte Fasern weisen bei einer mittleren Temperatur ein Maximum der Kraft auf, haben also eine Übergangstemperatur, unterhalb derer der Entropieanteil überwiegt. Diese Übergangstemperatur liegt bei 5% Dehnung bei 47° C und steigt mit steigender Dehnung. Nylon und Perlon verhalten sich ähnlich, jedoch fehlt bei Perlon der glasähnliche Anteil in seinem Verhalten, welchen Nylon bei etwa 0° C aufweist.

Sippel (Freiburg/Br.)

Voong, E. T. L. und D. J. Montgomery-Princeton, N. J., **Experimentelles Studium der Steifheit und Ungleichmäßigkeit bei Bestimmung der Faser-Querschnittsfläche mit dem Vibroskop.** (Text. Res. J. 23, 821, 1953). (10 S.)

Bei der vibroskopischen Bestimmung des Faserquerschnitts (die die Abhängigkeit des Schwingungszustands einer gespannten Saite von Masse, Länge, Spannung usw. benutzt) spielen die Steifheit der Faser, ihre Länge, ihre innere Dämpfung sowie ihre Ungleichmäßigkeit eine Rolle. Dies wird am Beispiel von Woll- und Nylonfasern sowie von feinen Wolframdrähten untersucht. Der Einfluß der inneren Dämpfung war im allgemeinen zu vernachlässigen. Der Einfluß der Steifheit und der Ungleichmäßigkeit entsprach der Theorie. Es ist daher möglich, diese störenden Einflüsse bei der sogenannten Titerbestimmung (Masse- bzw. Querschnittsbestimmung) rechnerisch zu eliminieren.

Sippel (Freiburg/Br.)

Burley, R. W. und J. B. Speakman-Leeds, **Die Plastizität von Wolle.** (Text. Res. J. 23, 702, (1953). (9 S.)

Die Form und Plastizität der Wollfaser wird in Abhängigkeit von Art und Alter der Follikel untersucht. Primäre Follikeln ergeben Fasern von geringerer Plastizität als sekundäre Follikeln. Die Plastizität ist im all-

gemeinen antitab der Höhe der Entwicklungsstufe der Follikeln. Die Prüfungen wurden an zwei Wollsorten durchgeführt: Lincoln- und Romney-Wolle von Neuseeland und Merino-Wolle von Australien.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Lindberg, J.-Gothenburg, **Beziehung zwischen den verschiedenen Parametern der Last-Dehnungskurve.** (Text. Res. J. 23, 683, 1953). (6¼ S.)

Wollfasern weisen bei der Dehnung einen Bereich auf, in welchem das Hookesche Gesetz gilt. Durch statistische Untersuchungen wird gezeigt, welche Eigenschaften für derartige Messungen auszuwählen sind, um möglichst geringe Schwankungen der Ergebnisse zu bekommen bzw. mit einer möglichst geringen Anzahl von Messungen auszukommen. Es ist günstiger, die Messungen in Luft als in Wasser durchzuführen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

McCheary, M. R.-Bound Brook, N. Y., **Grundlagen der Färbung von Zellulosefasern.** (Text. Res. J. 23, 673, 1953). (10 S.)

Der Verfasser gibt einen Überblick über die Probleme der Anfärbung von Zellulose unter besonderer Berücksichtigung des Buchs: The Physical Chemistry of Dyeing von Vickerstaff.

Der amorphe Anteil der Zellulose wird als maßgebend für die Farbstoffaufnahme angesehen, wobei der von Hunt, Blaine und Rowen (J. Research Nat. Bur. Standards 43, 547, 1949) ermittelte Wert für die innere Oberfläche von 71 m² g⁻¹ und von 20 Å für den Porendurchmesser alkalisch vorbehandelter Zellulose und 16 Å für in Wasser gequollene Zellulose zugrunde gelegt wird. Nach Vickerstaff sind die notwendigen Bedingungen für einen brauchbaren Farbstoff: Linearer Bau des Farbstoffmoleküls bzw. Fähigkeit, eine lineare Anordnung anzunehmen, Fähigkeit zur Anordnung der aromatischen Ringe in der gleichen Ebene sowie Anwesenheit von Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind. Förderlich, aber nicht unerlässlich sind konjugierte Doppelbindungen, gegenseitiger Abstand der wasserstoffbildenden Gruppen von möglichst ca. 10,2 Å (entsprechend der Länge des Grundmoleküls der Zellulose), löslich machende Gruppen, Anordnung dieser Gruppen auf der einen Seite des Farbstoffmoleküls und der Wasserstoffbrücken bildenden auf der anderen. Die freie Energie des Färbvorgangs bei Zellulose beträgt 3–6 kcal/Mol Farbstoff; die Wärmeentwicklung beträgt 10–30 kcal/Mol.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Taylor, G. G. und J. C. Brow-Manchester, **Der Gebrauch des Mikroskops bei Färbung und Fertigstellung von Textilien.** (J. Soc. Dyers Col. 69, 396, 1953). (12 S.)

Will man die Konturen der Faser selbst betrachten, so bettet man in ein Medium von möglichst abweichendem Brechungsindex ein; will man dagegen Einschlüsse in der Faser oder innere Strukturen der Faser betrachten, wie z. B. Titanoxydteilchen, so sucht man die Umrisse der Faser durch Einbettung in ein Medium von gleichem Brechungsindex zum Verschwinden zu bringen. Es werden geeignete Einbettungsmittel für die einzelnen Faserarten angegeben: Glycerin für Zelluloseacetat, Äthylsalicylat für regenerierte Zellulose, Nitrobenzol für tierische Proteinfasern, Brombenzol für Naturseide, Sellotape (der Adhesive Tapes Ltd.) für Wolle. Für Fasern mit Schuppenstruktur ist die Methode der teilweisen Einbettung nützlich. Für Leinenfasern ist polarisiertes Licht zweckmäßig, die ursprünglich mittels des Elektronenmikroskops entdeckte Woll-Epikutikel

kann auch mit dem Phasenkontrastmikroskop sichtbar gemacht werden. Besonders besprochen werden Verfahren zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Eiweißfasern, sowie zum Nachweis von Epikutikel und Exokutikel der Wollfaser, ferner zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Zellulosefasern sowie zur Feststellung ihrer Feinstruktur, schließlich zum Nachweis der Faserschädigung, sowohl bei Eiweiß- wie bei Zellulosefasern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Prescott, D. M. und D. Mazia-Berkeley (Calif.), Die Permeabilität kernhaltiger und entkernter Fragmente von *Amoeba proteus* für D_2O . (Expt. Cell Res. 6, 117, 1954). (10 S.)

Die Permeabilitätskonstante wurde aus Geschwindigkeitsänderungen der Amöbe nach t Sek. in schwerem Wasser, dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Objekts, seinem Volumen in Wasser, der prozentualen D_2O -Konzentration im Medium und dem Dichteunterschied zwischen gewöhnlichem und schwerem Wasser bestimmt. Überraschenderweise ist für 38 Std. kernlos gemachte Plasmafragmente nahezu dieselbe Konstante wie für kernhaltige Fragmente oder intakte Tiere ($\sim 0,21 \mu s$) erhalten worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Essner, E. S.-Philadelphia (Pa.), Der Zusammenbruch isolierter Dottergranula durch Kationen. (Protoplasma 43, 79, 1954). (11 S.)

Lösung der Granula außer in $MgCl_2$ (nach Terry, ebenda 39, 206, 1950) auch in $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ wie in hypertonischen Lösungen von NaCl und KCl. Abkühlung verhindert in 0,04–0,08 mol. $CaCl_2$ -Lösungen die Lyse.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. und F. Krüger-Münster, Die Feinstruktur der Axopodien und der Skelettnadeln von Heliozoen. (Protoplasma 43, 177, 1954). (15 S.)

Elektronenmikroskopisch werden unter Bestätigung polarisationsoptischer Ergebnisse die fibrilläre Struktur des Stereoplasma, leptonische Strukturlosigkeit des Rheoplasma, in diesem aber der Transport von Teilchen von unverändert $0,1-0,4 \mu$ Durchmesser (sicher keine Beuteobjekte) festgestellt. An Skelettnadeln werden drei Typen unterschieden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Himlbauer, K.-Wien, Zellphysiologische Studien an Euglenaceen, besonders an *Trachelomonas*. (Protoplasma 43, 192, 1954). (36 S.)

Osmotischer Wasserentzug führt bei *Trachelomonas* unter Schrumpfen (Plasmorrhise) zur Abhebung des Protoplasten vom starren Gehäuse, andere Gattungen behalten dabei die Form des Protoplasten bei; nach der das Tempo bestimmenden Wasserpermeabilität des Periplasten werden artspezifische Unterschiede mitgeteilt. In hypertonischen Medien vergrößern sich die Hauptvakuolen (besonders bei *Lepocinclis*) und führen die Protoplasten manchmal metabolische Bewegungen aus. Weitere Versuche betreffen den Einfluß verdünnter Alkohollösungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lenk, I.-Wien, Ueber die Plasmapermeabilität einer *Spirogyra* in verschiedenen Entwicklungsstadien und zu verschiedener Jahreszeit. (Sitz.-Ber. Akad. Wien 162, 235, 1953). (37 S.)

Die Permeabilitätsreihe für Harnstoff, Glycerin, Methylharnstoff und teilweise Malonamid ergibt mit *Sp. condensata* keine durchgreifenden Unterschiede für Zellen im Teilungs- und im Streckungswachstum. Aber im Spätherbst und Winter zeigt die Art wie einige andere ein Verhalten wie beim Glycerintypus, im Frühling wie beim Harnstofftyp. Die Unplasmolysierbarkeit im April wird mit dem Vorkulationsstadium gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Berlin, Vitalfärbung von *Allium cepa* mit Coelestinblau. (Ber. D. bot. Ges. 67, 33, 1954). (10 S.)

Die Leukoplasten oberer Oberhautzellen der Schuppenblätter und die Chloroplasten grüner und etiologierter Laubblätter von *Allium* nehmen vital den Redoxindikator auf. Gelegentlich werden aber auch Plasma, Kern, Vakuolen und seltener Chondriosomen, in der unteren Oberhaut der Schuppenblätter immer nur Vakuolen gefärbt. Nach längerer Färbungsdauer kommen in Kernen stark gefärbte Entmischungskörper vor. Bei Reduktion geht der Farbstoff in eine farblose, aber grünlich fluoreszierende Stufe über, während in oxydierter Form in keinem Lösungsmittel Fluoreszenzerscheinungen auftreten. Hydro- und Lipophilie beherrschen weitgehend den Redoxgrad.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Luyet, B. J. und J. F. Keane jr.-St. Louis (Mo.), Ueber die Rolle osmotischer Dehydratation in der Schutzwirkung von Glycerin bei Gefrierschäden. (Biodynamica 7, 141, 1953). (15 S.)

Herzgewebe von Hühnerembryonen erfahren in 0,25- bis 4-mol. Lösungen eine Schrumpfung, die nach $\frac{1}{2}$ –1 Minute durch eine Volumzunahme abgelöst wird; in 0,15-mol. (hypotonischen) Lösungen bleibt die anfängliche Schrumpfung aus, in reinem Glycerin ebenso die Schwellung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Takada, H.-Osaka, Protoplasmatische Untersuchungen über an hochosmotische Umgebung angepaßte Hefezellen. (J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., D, 4, 17, 1953). (10 S.)

Zellen der durch Kultur in an NaCl oder KCl angereicherten Medien angepaßte Linien zeigen erschwerte oder ausbleibende Plasmolyse; Fortsetzung durch kurzwährende Kultur in Normalmedien ändert das nicht. Die Permeabilität für plasmolysierende Salze ist bei Darreichung des N in anorganischen Verbindungen größer als bei Verwendung organischer. Nach dem Plasmolyseverhalten ergibt sich die Permeabilitätsreihe Harnstoff > Glycerin > KCl > NaCl > $CaCl_2$.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seybold, G. und E. Kallée-Tübingen, Farbstoffbindungsstudien an Mitochondrien. I. (Z. Naturforschg. 9b, 173, 1954). (2 S.)

Von Mitochondrien gespeichertes Trypanblau wird mit Kollidon stärker eluiert als mit Serumweiß, Li-Karmin wird aus ihnen besonders durch α -Globulin, wenig durch Albumin und nicht durch Kollidon herausgelöst; beide werden auch in vitro durch isolierte Mitochondrien absorbiert. Durch Na-Salze sulfonierter Fettsäuren können die Farbstoffe völlig abgelöst werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Umrath, K.-Graz, Ueber die elektrische Polarisierbarkeit von *Nitella mucronata* und *Nitella opaca*. (Protoplasma 43, 237, 1954). (16 S.)

Zwischen eingestochener Elektrode und einer im Außenmedium ist das Plasmapotential bei Verwendung von dest. Wasser erhöht (Aktionsstrom herabgesetzt, Polarisierbarkeit erhöht), von 0,05-mol.-NaCl-Lösungen herabgesetzt (Aktionsstrom weniger vermindert; Polarisierbarkeit herabgesetzt), von 0,005–0,01-mol.-KCl-Lösung herabgesetzt (Aktionsstrom und Polarisierbarkeit noch stärker reduziert). NaCl im Außenmedium steigert die Erregbarkeit und führt in höherer Konzentration zu rhythmischen Aktionsströmen. Weitere Versuche betreffen eine Potentialumkehr durch Verstärkung des polarisierenden Stromes oder am kathodischen Zellende durch Stromzuleitung allein im Außenmedium.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Freytag, K.-Marburg, Der submikroskopische Bau der Deckhaare von *Lamium galeobdolon* Crantz. (Protoplasma 43, 253, 1954). (9 S.)

Polarisationsoptisch ergeben sich in der Zellwand schraubige Windungen, die an Basalzellen flach, an Endzellen bis zu 60° steil sind. In der Micellanordnung wird ein statisches Moment vermutet, durch welches die Wände der Haarzellen neben Festigkeit auch Biegsamkeit zeigen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Saguchi, S.-Kanazawa, Ueber die Fundamentalstruktur des Protoplasmas. (Protoplasma 43, 262, 1954). (16 S.)

Neben Para- und Metaplasma wird Protoplasma mit Wachstum und äquivalenter Teilung unterschieden und letzteres gegliedert in 1. Protoalveolen (außer dem kontinuierlichen Hyaloplasma hierher das vakuoläre Enchylem) mit einer gewissen Elastizität und 2. Protofibrillen (einschließlich axialen, chromosomalen und atraktoplasmatischen Fibrillen). Sitz des Metabolismus und der Bildung von Para- und Metaplasma soll das Hyaloplasma sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Diskus, A.-Wien, Zum Osmoseverhalten halophiler Euglenen vom Neusiedler See. (Sitz.-Ber. Akad. Wien 162, 171, 1953). (9 S.)

Die bei Übertragen in hypotonische Lösungen eintretende Vakuolisierung und Körperabrundung der Tiere wird nach den Versuchen durch die Hypotonie des Mediums hervorgerufen, nicht durch Fehlen der Salze im Standortswasser. Vermutlich handelt es sich um eine Anpassung an eine Salzresistenz entsprechend einer bei der untersuchten Art 0,2- bis 0,3-molaren Traubenzuckerlösung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mader, H.-Erlangen, Untersuchungen an Korkmembranen. (Planta 43, 163, 1954). (18 S.)

Membranen der beiden ersten Zellreihen eines Korkgewebes sind zum Unterschied von randlich gelegenen selektiv kationenpermeabel und quellungsfähig und zeigen blaue Eigenfluoreszenz. Die polarisationsoptische Negativität der Korkzellwände variiert mit

dem Alter der Zellen; die Doppelbrechung wird durch mit Pyridin extrahierbare Stoffe (Wachse?) bedingt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-Marburg, Beiträge zur Physiologie der nichtosmotischen Wasseraufnahme. (Planta 42, 140, 1953). (16 S.)

Blattoberhautzellen behalten bei langdauernder Rohrzucker-Plasmolyse nicht ihren Plasmolysegrad, teils dehnen sich die Protoplasten aus, teils geschieht das nur über 25°, während sonst eine Kontraktion erfolgt. Aus experimenteller Beeinflussung dieses Phänomens mit bestimmten Konzentrationen von Natriumazid, -arsenit, Dinitrophenol, KCN, Glukose-1-phosphat und Adenosintriphosphat wird gefolgert, daß die Größenzunahme auf nichtosmotischer Wasseraufnahme beruht, die nicht direkt mit der Atmung, doch mit dem allgemeinen Energiestoffwechsel der Zelle gekoppelt und von andern nichtosmotischen Mechanismen abzutrennen ist und vermutlich vermittelt umfaltbarer Trägerproteine erfolgt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Breckheimer-Beyrich, H.-Gießen, Weitere Erkenntnisse über die Wirkung zentrifugaler Kräfte auf das Protoplasma von *Nitella flexilis*. (Ber. D. bot. Ges. 67, 86, 1954). (7 S.)

Im Frühjahr und Sommer entstehen durch Schleudern aus dem Außenplasmaanteil des verlagerten Innenplasmas isolierte Kugeln, im Winter nicht. Wiederholtes Zentrifugieren verringert die Verlagerungsdauer und steigert die Rückverlagerungsfähigkeit (Thixotropie?). Reizleitungsvorgänge sollen in Grenzschichten des wandständigen Plasmas verlaufen und durch Bau und Anordnung von dessen Oberflächenmolekeln die Plasmabewegung richtunggebend beeinflussen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ruhenstroth-Bauer, G. und G. Schumacher-Tübingen, Einwirkung verschiedener Wasserstoff- und Kohlensäureionenkonzentrationen auf die Erythrocytenmembran. (Z. Naturforsch. 8b, 512, 1953). (7 S.)

Durch saure hypotonische Pufferlösungen erhaltene Stromata sind leichter als mit neutraler oder alkalischer Lösung erhaltene zentrifugierbar; erleichtert wird das auch durch Wechsel in C_H und Carbonationengehalt der Hämolyse, wie auch die osmotisch herausgelösten Hämoglobinemengen mit jenen Verhältnissen wechseln. Mancherlei Fragen über den Aufbau der Erythrocytenmembran werden nach den Befunden gestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Salmang, H.-Aachen, Die Oberflächenspannung als Ursache der Eigenschaften keramischer Gießschlicker. (Naturwiss. 41, 115, 1954). (1 S.)

Nicht mit elektrostatischer Aufladung der Teilchen und ihrer Ionen- und Wasserbewegung, sondern mit Erscheinungen auf Grund der Oberflächenspannung werden ausbleibendes Ansaugen der Schlickerseite bei der Tauchprobe, der Gießfleck und die feintönigen Schlieren auf den Schlickern und an der Gipswand erklärt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Soeben erschien in 6. Auflage

Optische Messungen

des Chemikers und des Mediziners

Von Dr. Fritz Löwe

Abteilungsleiter im Carl-Zeiss-Werk, Jena

Technische Fortschrittsberichte Band 6

XX, 364 Seiten, mit 141 Abbildungen und 4 Spektraltafeln

Brosch. DM 10,50, geb. DM 12,50

Seit der letzten Auflage, erschienen 1949, sind zahlreiche neue Meßgeräte und -verfahren zu den erprobten und eingeführten hinzugekommen.

Unter Beibehaltung der bewährten Einteilung — Angewandte Spektroskopie, Photometrie, Refraktometrie und Interferometrie — hat der Verfasser die Fortschritte in die neue Auflage eingearbeitet, z. B.

die neuen hochwertigen Geräte für die qualitative und die quantitative spektrochemische Analyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralgebiet,

die Verfeinerung der Verstärkertechnik durch den Ausbau mannigfaltiger Formen von optischen und lichtelektrischen Kolorimeter,

die Einführung weiterer modernisierter technischer Refraktometer mit Glasteilungen und

die neuen Hochleistungs-Farbfilter für die ohne spektrale Lichtzerlegung arbeitende Flammenphotometrie.

Auch die 6. Auflage wird diesem

Lehrbuch der angewandten Optik, das seit Jahrzehnten im In- und Ausland bekannt und geschätzt ist, wieder neue Freunde gewinnen.

Die sehr klare und übersichtliche Darstellung des so umfangreichen Stoffes mit einem 43seitigen Verzeichnis der in- und ausländischen Literatur wird diesem beliebten Buch des bekannten und geschätzten Autors wieder weiteste Verbreitung sichern.

**VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG · 1954**

In Neubearbeitung lieferbar:

Kurze Einführung in die Kolloidchemie

unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

von Prof. Dr. Alfred Lottermoser †

3. Auflage bearbeitet von Dr.-Ing. Carl Kalauch

Forschungsinstitut für chemische Technologie Meinsberg bei Waldheim i. Sa.

VIII, 260 Seiten, mit 111 Abbildungen, Gebunden DM 10,—

Das Buch ist eine auf den neuesten Stand gebrachte Einführung in die Kolloidchemie. Während bisher hauptsächlich die anorganische Chemie behandelt wurde, wird nunmehr auch auf die organische Chemie, z. B. auf Seifen und Emulsionen, ausführlicher eingegangen. Neu wird das Grundsätzlichste und Wichtigste über Thixotropie, Flotation, Strukturviskosität und Papierelektrophorese dargestellt.

VERLAG VON DR. THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG 1954

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. Hermann Schunck, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewer's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E. A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT